

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10,782,743

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 2月21日

出願番号  
Application Number: 特願2003-044642  
[ST. 10/C]: [JP2003-044642]

出願人  
Applicant(s): セイコーエプソン株式会社

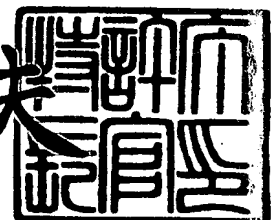
CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

2004年 6月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J0095377

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 宮林 利行

【特許出願人】

    【識別番号】 000002369

    【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100099195

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 宮越 典明

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 030889

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9900310

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マイクロカプセル化顔料の製造方法、マイクロカプセル化顔料、水性分散液及びインクジェット記録用インク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより、顔料粒子をポリマーで被覆させるマイクロカプセル化顔料の製造方法。

【請求項 2】 ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、前記重合性界面活性剤に対して共重合可能なモノマー、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより、顔料粒子をコポリマーで被覆させるマイクロカプセル化顔料の製造方法。

【請求項 3】 前記モノマーが、親水性モノマー及び／又は疎水性モノマーであることを特徴とする、請求項 2 に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

【請求項 4】 前記疎水性モノマーが、その構造中に疎水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、疎水性基が脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基の群から選択されたものである請求項 3 に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

【請求項 5】 前記親水性モノマーが、その構造中に親水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、親水性基がスルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩、水酸基、オキシエチレン基、アミド基並びにアミノ基の群から選択されたものである請求項 3 に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

【請求項 6】 前記モノマーの重合性基が、ラジカル重合が可能な不飽和炭化水素基であって、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基及びビニレン基からなる群から選択されたものである請求項 2～5 のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

【請求項 7】 前記顔料粒子を構成する顔料が、カーボンブラックまたは有機顔料であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のマイクロカプセル

ル化顔料の製造方法。

【請求項 8】 前記重合性界面活性剤の重合性基が、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、及びビニレン基からなる群から選択された基である、請求項 1～7 のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

【請求項 9】 前記重合性界面活性剤の親水性基が、スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基、及びこれらの塩からなる群から選択されたアニオン性基、及び／又は、水酸基及びオキシエチレン基からなる群から選択されたノニオン性基である、請求項 1～8 のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

【請求項 10】 前記重合性界面活性剤の疎水性基が、アルキル基、アリール基及びこれらが組み合わされた基からなる群から選択された基である、請求項 1～9 のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

【請求項 11】 請求項 1～10 のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法を使用して得られるマイクロカプセル化顔料。

【請求項 12】 前記マイクロカプセル化顔料のアスペクト比が 1.0～1.3 かつ Z i n g g 指数が 1.0～1.3 であることを特徴とする請求項 11 に記載のマイクロカプセル化顔料。

【請求項 13】 請求項 11 または 12 に記載のマイクロカプセル化顔料を含むことを特徴とする水性分散液。

【請求項 14】 請求項 13 に記載の水性分散液を含むインクジェット記録用インク。

【請求項 15】 請求項 11 または 12 に記載のマイクロカプセル化顔料と水とを少なくとも含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項 16】 水溶性有機溶媒をさらに含むことを特徴とする請求項 14 または 15 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 17】 前記水溶性有機溶媒が、沸点が 180℃以上の高沸点水溶性有機溶媒であることを特徴とする請求項 16 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 18】 前記水溶性有機溶媒が、グリセリン、多価アルコールのアルキルエーテル及び 1, 2-アルキルジオールからなる群から選択された 1 種以上の化合物を含むことを特徴とする請求項 16 または 17 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 19】 固体湿潤剤をさらに前記インクジェット記録用インクの全重量に対して 3 重量%～20 重量%で含むことを特徴とする請求項 14～18 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 20】 前記固体湿潤剤が、トリメチロールプロパンおよび／または 1, 2, 6-ヘキサントリオールであることを特徴とする請求項 19 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 21】 界面活性剤をさらに含むことを特徴とする請求項 14～20 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 22】 前記界面活性剤が、アセチレングリコール系界面活性剤および／またはアセチレンアルコール系界面活性剤であることを特徴とする請求項 21 のインクジェット記録用インク。

【請求項 23】 糖類をさらに含むことを特徴とする請求項 14～22 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、マイクロカプセル化顔料の製造方法、マイクロカプセル化顔料、水性分散液及びインクジェット記録用インクに関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

インクジェット記録方法は、微細なノズルヘッドからインク液滴を吐出して、文字や図形を紙などの記録媒体の表面に記録する方法である。インクジェット記録方法としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換し、ノズルヘッド部分に貯えたインク液滴を断続的に吐出して記録媒体表面に文字や記号を記録する方法や、あるいはノズルヘッドの吐出部分に近い一部でインク液の一部を急速に

加熱して泡を発生させ、その泡による体積膨張でインク液滴を断続的に吐出して、記録媒体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

### 【0 0 0 3】

インクジェット記録用インクとして、最近では、顔料を水中に分散させた水系顔料インクが提供されている。これは、顔料を用いたインクの方が、水溶性染料を用いたインクに比べて、耐水性や耐光性に優れるという特徴を有するからである。このような水系顔料インクにおいては、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を水性分散媒中に分散させることが一般的に行われている。

アセチレングリコール系浸透剤を使用した顔料インクにおいて、顔料粒子の分散剤としてポリマー分散剤を、水性媒体として水、不揮発性有機溶剤、低級アルコールを使用することでその分散安定性を確保する検討が行われている（例えば、特許文献 1 参照）。しかし、このように顔料粒子の分散に分散剤を用いると、インク調製時の要素が多くなり、粘度などのインク物性を所望に設定するのが困難であった。また、この顔料インクにおいても、印字濃度を確保しにくいという課題については未解決である。

さらに、これらの水系顔料インクにおいては、分散剤が顔料粒子表面に単に吸着しているだけであり、インク液がノズルヘッドの細いノズルを通して吐出される際に強い剪断力が加わるので、顔料粒子表面に吸着していた分散剤が離脱して分散性が劣化し、吐出が不安定となる傾向が認められることがある。また、前記の水系顔料インクを長期間保存した場合にも分散性が不安定となる傾向が認められることがある。

### 【0 0 0 4】

顔料粒子を水中に分散させる他の手法として、顔料粒子の表面にスルホン酸基を導入する技術も提案されている。活性プロトンをもたない溶剤中に分散させた有機顔料をスルホン化剤で処理して得られるスルホン化表面処理有機顔料を含む顔料インクが知られている（従来例 1；例えば、特許文献 2 参照）。従来例 1 によれば、前記顔料インクは、分散安定性に優れ、また、記録ヘッドのノズルからの吐出安定性（記録ヘッドから一定方向に安定して吐出される特性）が良好であるとされている。

また、スルホン酸基を導入した有機顔料塊状体を 1 価金属イオンで処理することにより、表面を正帯電させる有機顔料塊状体を調製することが知られており、更に、その表面正帯電有機顔料塊状体から調製された顔料微粒子、分散剤、及び水を含み、貯蔵安定性（分散安定性）に優れた水系インク組成物が知られている（従来例 2；例えば、特許文献 3 参照）。

#### 【0005】

しかしながら、上記従来例 1 および従来例 2 の表面処理顔料粒子を着色剤として用いたインクは、これまでの顔料系インクジェット記録用インクと比較して、分散安定性および吐出安定性には優れるものの、普通紙やインクジェット用記録媒体（インクジェット記録用インクを受容するためのインク受容層が表面に設けられた記録媒体）等の記録媒体に印刷して得られる記録物の耐擦性は依然不十分なものであった。これは、記録媒体に対する前記表面処理顔料粒子の定着性が良好でないことによるものと考えられる。

#### 【0006】

一方、顔料系インクジェットインクに含まれる顔料の記録媒体に対する定着性を向上させる目的で、着色剤粒子がポリマーで被覆されたマイクロカプセル化顔料を使用する技術が知られている（例えば、特許文献 4～36 参照）。特許文献 4、5 には顔料微粒子をカプセル化したものが、特許文献 6～9 には顔料粒子の表面に、ポリマーをグラフト重合したものが知られている。特許文献 10 では、両親媒性グラフトポリマーを用いて疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法が提案されているが、マイクロカプセル化にあたり、予め重合したポリマーを用いるとカプセル化後の粒子径が大きくなりすぎるという問題があった。特許文献 11～19 には転相乳化法によって室温で皮膜形成性を有する樹脂を被覆した顔料を用いたインクが、特許文献 20～29 には酸析法によってアニオン性基含有有機高分子化合物で被覆した顔料を用いたインクが提案されている。

#### 【0007】

さらに、特許文献 30～35 には、転相乳化法によってポリマー微粒子に色材を含浸させてなるポリマーエマルジョンを用いたインクが提案されている（従来例 3）。しかしながら、転相乳化法や酸析法によって得られた着色剤においても

、インクに使用される浸透剤等の有機溶媒の種類によっては、顔料粒子に吸着されたポリマーの脱離が起きインク中に溶解することもあり、インクの分散安定性や吐出安定性、画像品質等が十分でない場合もあった。従来例 3 のインクにおいては、顔料粒子に吸着されたポリマーの脱離が少なからず起きるため、分散安定性の点からインク中の顔料含有量が制限されてしまう。

#### 【0 0 0 8】

また、特許文献 3 6 では、顔料粒子に重合性界面活性剤と水性溶媒を添加して、顔料粒子のエマルジョンを作製し、重合性界面活性剤を重合させて、顔料粒子をマイクロカプセル化する技術が知られている（従来例 4）。しかしながら、この場合も、インクの分散安定性や吐出安定性、画像品質等が依然として不十分であり、分散安定性の点からインク中の顔料含有量が制限されてしまう。

#### 【0 0 0 9】

以上により、従来例 3 及び従来例 4 のマイクロカプセル化顔料を着色剤とするインクを使用して得られた記録物の画像は印字濃度が低く、特に、記録媒体を普通紙とした場合には、画像の滲みが発生しやすく、また、発色性も低いという問題があった。

#### 【0 0 1 0】

##### 【特許文献 1】

特開平 3 - 1 5 7 4 6 4 号公報

##### 【特許文献 2】

特開平 1 0 - 1 1 0 1 2 9 号公報

##### 【特許文献 3】

特開平 1 1 - 4 9 9 7 4 号公報

##### 【特許文献 4】

特公平 7 - 9 4 6 3 4 号公報

##### 【特許文献 5】

特開平 8 - 5 9 7 1 5 号公報

##### 【特許文献 6】

特開平 5 - 3 3 9 5 1 6 号公報



【特許文献 7】

特開平 8 - 3 0 2 2 2 7 号公報

【特許文献 8】

特開平 8 - 3 0 2 2 2 8 号公報

【特許文献 9】

特開平 8 - 8 1 6 4 7 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 5 - 3 2 0 2 7 6 号公報

【特許文献 1 1】

特開平 8 - 2 1 8 0 1 5 号公報

【特許文献 1 2】

特開平 8 - 2 9 5 8 3 7 号公報

【特許文献 1 3】

特開平 9 - 3 3 7 6 号公報

【特許文献 1 4】

特開平 8 - 1 8 3 9 2 0 号公報

【特許文献 1 5】

特開平 1 0 - 4 6 0 7 5 号公報

【特許文献 1 6】

特開平 1 0 - 2 9 2 1 4 3 号公報

【特許文献 1 7】

特開平 1 1 - 8 0 6 3 3 号公報

【特許文献 1 8】

特開平 1 1 - 3 4 9 8 7 0 号公報

【特許文献 1 9】

特開 2 0 0 0 - 7 9 6 1 号公報

【特許文献 2 0】

特開平 9 - 3 1 3 6 0 号公報

【特許文献 2 1】

特開平 9 - 2 1 7 0 1 9 号公報

【特許文献 2 2】

特開平 9 - 3 1 6 3 5 3 号公報

【特許文献 2 3】

特開平 9 - 1 0 4 8 3 4 号公報

【特許文献 2 4】

特開平 9 - 1 5 1 3 4 2 号公報

【特許文献 2 5】

特開平 1 0 - 1 4 0 0 6 5 号公報

【特許文献 2 6】

特開平 1 1 - 1 5 2 4 2 4 号公報

【特許文献 2 7】

特開平 1 1 - 1 6 6 1 4 5 号公報

【特許文献 2 8】

特開平 1 1 - 1 9 9 7 8 3 号公報

【特許文献 2 9】

特開平 1 1 - 2 0 9 6 7 2 号公報

【特許文献 3 0】

特開平 9 - 2 8 6 9 3 9 号公報

【特許文献 3 1】

特開 2 0 0 0 - 4 4 8 5 2 号公報

【特許文献 3 2】

特開 2 0 0 0 - 5 3 8 9 7 号公報

【特許文献 3 3】

特開 2 0 0 0 - 5 3 8 9 8 号公報

【特許文献 3 4】

特開 2 0 0 0 - 5 3 8 9 9 号公報

【特許文献 3 5】

特開 2 0 0 0 - 5 3 9 0 0 号公報

**【特許文献 3 6】**

特開平 1 0 - 3 1 6 9 0 9 号公報

**【0 0 1 1】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記問題点に鑑みて成されたものであって、その目的とするところは、

(1) 分散安定性に優れる、  
(2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、  
(3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、  
(4) 画像の印字濃度が高い記録物を得ることができる、  
(5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、  
(6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、  
の前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを作製可能なマイクロカプセル化顔料の製造方法、マイクロカプセル化顔料、及び、水性分散液を提供することである。

また、本発明の目的は、前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを提供することである。

**【0 0 1 2】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは鋭意検討の結果、特定のマイクロカプセル化顔料を作製し、このマイクロカプセル化顔料をインクジェット記録用インクの着色剤とすることによって、驚くべきことに、前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを得ることができることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、本発明の技術的構成は以下の通りである。

**【0 0 1 3】**

「1」 ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより、顔料粒子をポリマーで被覆させるマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔2〕 ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、前記重合性界面活性剤に対して共重合可能なモノマー、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより、顔料粒子をコポリマーで被覆させるマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔3〕 前記モノマーが、親水性モノマー及び／又は疎水性モノマーであることを特徴とする、前記〔2〕に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔4〕 前記疎水性モノマーが、その構造中に疎水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、疎水性基が脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基の群から選択されたものである前記〔3〕に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔5〕 前記親水性モノマーが、その構造中に親水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、親水性基がスルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩、水酸基、オキシエチレン基、アミド基並びにアミノ基の群から選択されたものである前記〔3〕に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

#### 【0014】

〔6〕 前記モノマーの重合性基が、ラジカル重合が可能な不飽和炭化水素基であって、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基及びビニレン基からなる群から選択されたものである前記〔2〕～〔5〕のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔7〕 前記顔料粒子を構成する顔料が、カーボンブラックまたは有機顔料であることを特徴とする前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔8〕 前記重合性界面活性剤の重合性基が、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、及びビニレン基からなる群から選択された基である、前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔9〕 前記重合性界面活性剤の親水性基が、スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基、及びこれらの塩からなる群から選択されたアニ

オン性基、及び／又は、水酸基及びオキシエチレン基からなる群から選択されたノニオン性基である、前記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

#### 【0015】

〔10〕 前記重合性界面活性剤の疎水性基が、アルキル基、アリール基及びこれらが組み合わされた基からなる群から選択された基である、前記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔11〕 前記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法を使用して得られるマイクロカプセル化顔料。

〔12〕 前記マイクロカプセル化顔料のアスペクト比が1.0～1.3かつZ i n g g指数が1.0～1.3であることを特徴とする前記〔11〕に記載のマイクロカプセル化顔料。

〔13〕 前記〔11〕または〔12〕に記載のマイクロカプセル化顔料を含むことを特徴とする水性分散液。

#### 【0016】

〔14〕 前記〔13〕に記載の水性分散液を含むインクジェット記録用インク。

〔15〕 前記〔11〕または〔12〕に記載のマイクロカプセル化顔料と水とを少なくとも含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

〔16〕 水溶性有機溶媒をさらに含むことを特徴とする前記〔14〕または〔15〕に記載のインクジェット記録用インク。

〔17〕 前記水溶性有機溶媒が、沸点が180℃以上の高沸点水溶性有機溶媒であることを特徴とする前記〔16〕に記載のインクジェット記録用インク。

〔18〕 前記水溶性有機溶媒が、グリセリン、多価アルコールのアルキルエーテル及び1, 2-アルキルジオールからなる群から選択された1種以上の化合物を含むことを特徴とする前記〔16〕または〔17〕に記載のインクジェット記録用インク。

〔19〕 固体湿潤剤をさらに前記インクジェット記録用インクの全重量に対して3重量%～20重量%で含むことを特徴とする前記〔14〕～〔18〕のい

れかに記載のインクジェット記録用インク。

#### 【0017】

〔20〕 前記固体湿潤剤が、トリメチロールプロパンおよび／または1, 2, 6-ヘキサントリオールであることを特徴とする前記〔19〕に記載のインクジェット記録用インク。

〔21〕 界面活性剤をさらに含むことを特徴とする前記〔14〕～〔20〕のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

〔22〕 前記界面活性剤が、アセチレングリコール系界面活性剤および／またはアセチレンアルコール系界面活性剤であることを特徴とする前記〔21〕のインクジェット記録用インク。

〔23〕 糖類をさらに含むことを特徴とする前記〔14〕～〔22〕のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

本発明に係るマイクロカプセル化顔料の製造方法は、ウェット顔料に親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより、顔料粒子をポリマーで被覆させることを特徴としている。

また、本発明に係るマイクロカプセル化顔料の製造方法は、ウェット顔料に親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、前記重合性界面活性剤に対して共重合可能なモノマー、重合開始剤及び水性媒体とを加え、乳化重合を行うことにより、顔料粒子をコポリマーで被覆させることを特徴としている。

#### 【0019】

このような製造方法によれば、ウェット顔料の顔料粒子の疎水性表面に重合性界面活性剤の疎水性基が疎水性相互作用により吸着し、親水性基が水性媒体の存在する方向、すなわち水相側に向いた状態となり、この状態で重合開始剤によって重合反応することで顔料粒子表面に親水性基が高度に制御された形で導入することができる。また、モノマーを用いる場合においても親水性基が水性媒体の

存在する方向、すなわち水相側に向いて規則正しく密に配向するとともに、顔料粒子と重合性界面活性剤由来の親水性基との間にモノマー由来のポリマー層が形成され、高度に制御されたカプセル構造とすることができる。従って、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料は、

- (1) 分散安定性に優れる、
  - (2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、
  - (3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、
  - (4) 画像の印字濃度が高い記録物を得ることができる、
  - (5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、
  - (6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、
- の前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを作製可能である。なお、転相乳化法や酸析法等を使用するなどして、顔料に対して予め作製されたポリマーが被覆されたマイクロカプセル化顔料では、ポリマーが予め作製されていることによって顔料粒子に対する被覆状態が限定されるせいか、前記(1)～(6)の全てを満足するようなポリマーの顔料粒子に対する被覆状態が達成されていないものと考えられる。

#### 【0020】

ここで、マイクロカプセル化顔料のアスペクト比(長短度)が $1.0 \sim 1.3$ であり、かつ、Z i n g g 指数は、 $1.0 \sim 1.3$ (より好ましくは $1.0 \sim 1.2$ )であることが好ましい。これにより、前記(1)、(2)、(4)及び(6)の項目をより確実に満足できる。

ある粒子の短径を $b$ 、長径を $l$ 、厚みを $t$ ( $l \geq b \geq t > 0$ )とした場合、アスペクト比(長短度)は $l/b$ ( $\geq 1$ )、扁平度は $b/t$ ( $\geq 1$ )であり、Z i n g g 指数=長短度/扁平度= $(l \cdot t)/b^2$ である。すなわち、真球は、アスペクト比が1であり、かつ、Z i n g g 指数が1となる。

Z i n g g 指数が $1.3$ より大きくなると、マイクロカプセル化顔料がより扁平形状となって等方性が低くなるせいか、特に、前記(1)、(2)、(4)及び(6)の項目に関して、十分な結果が得られない傾向となる。アスペクト比な

らびに Z i n g g 指数を上記範囲内とする方法としては特に限定されないが、ウェット顔料に重合性界面活性剤、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことより、達成し得る。特に好ましくは、後述する実施形態の方法を採用することによって、アスペクト比ならびに Z i n g g 指数をより確実に上記範囲内とすることができる。なお、酸析法や転相乳化法等の乳化重合法以外の方法によって作製されたマイクロカプセル化顔料では、アスペクト比ならびに Z i n g g 指数が上記範囲内になり難い。

#### 【0021】

マイクロカプセル化顔料が上記のアスペクト比ならびに Z i n g g 指数の範囲にあると、真球状となるが、これによって、インクの流動特性がニュートニアンとなりやすく、吐出安定性に優れたものとなる。また、真球状であることから、紙等の記録媒体に着弾した場合にカプセル化粒子が媒体上に高密度で配置され、印刷濃度や発色を高効率で発現することができる。また、真球状であることから、分散性や分散安定性にも優れる。

#### 【0022】

以下、この製造方法において顔料粒子の起こり得る分散状態を挙げながら、本発明を詳細に説明する。ただし、以下に挙げる顔料粒子の分散状態は推定を含むものである。

#### 【0023】

図1は、顔料粒子1が、水を主成分とする溶媒（以下、水性媒体ともいう）に分散するとともに、親水性基11と疎水性基12と重合性基13とを有する重合性界面活性剤2と共存している状態を示す図である。ここで、顔料粒子1の表面50は、疎水領域となっている。そして、重合性界面活性剤2は、その疎水性基12と疎水領域50との相互作用によって、疎水性基12が顔料粒子1に向くように、吸着する。重合性界面活性剤2の親水性基11は、水性溶媒の存在する方向、すなわち顔料粒子1から離れる方向に向いている。

#### 【0024】

このような水性分散液に例えば重合開始剤を添加するなどして重合性界面活性剤2の重合性基13を重合させることによって、図2に示すように、顔料粒子1が



ポリマー層60で被覆されたマイクロカプセル化顔料100が作製される。ここで、ポリマー層60の表面は親水性基11を有するので、マイクロカプセル化顔料100は、水性溶媒に分散可能である。重合の際、必要に応じて、水性分散液中に重合性界面活性剤2と共重合可能なモノマーを存在させても良く、その場合は、ポリマー層60が、重合性界面活性剤2とモノマーから共重合されるコポリマー層となり得る。

#### 【0025】

以上、図面を用いて分散状態を挙げたが、先ず、顔料粒子1の周りに重合性界面活性剤2が配置されることによって、水性媒体に分散した状態となっている。水性媒体中における顔料粒子1には、ウェット顔料が使用されていることから、顔料の乾燥粉体を使用した水性分散液と比較して、顔料粒子1は微分散が可能である。このような親水性基を表面に有する顔料粒子がポリマーにより被覆された実施形態のマイクロカプセル化顔料によれば、図2に示すように、マイクロカプセル化顔料の表面の親水性基が水性溶媒の存在する方向に向いて規則正しく密に配向していることから、マイクロカプセル化顔料の水性溶媒に対する分散安定性を向上できる。そのため、本発明のマイクロカプセル化顔料をインクジェット記録用インクの着色剤とするとともに、インクの溶媒を水性溶媒とすれば、より多重量のマイクロカプセル化顔料をインク中に含有させても、従来のマイクロカプセル化顔料インクと同等の優れた分散安定性を付与できる。分散安定性に優れれば、マイクロカプセル化顔料が記録ヘッドのノズルを詰まらせる虞れが少なくなることから、吐出安定性も良好となる。すなわち、分散安定性および吐出安定性に優れると同時に、従来のマイクロカプセル化顔料インクと比較して着色剤の重量濃度が向上したマイクロカプセル化顔料インクを作製できる。そして、このような着色剤の重量濃度が高いマイクロカプセル化顔料インクを使用してインクジェット記録を行うことによって、画像の堅牢性に優れるだけでなく、画像の印字濃度が高い記録物を得ることができる。

#### 【0026】

より具体的に考察すれば、本発明のマイクロカプセル化顔料においては、上述したように、重合性界面活性剤由来の親水性基が水性媒体側に向かって規則正し

く密に配向しているものと考えられるので、マイクロカプセル化顔料の間に、効果的な静電的な反発力が生じているものと考えられる。また、このような静電的な反発力に加えて、顔料粒子を被覆している重合性界面活性剤のホモポリマーまたはコモノマーとのコポリマーに起因する立体障害による効果（高分子効果）も、本発明のマイクロカプセル化顔料が水性溶媒中で優れた分散安定性を有する一因となっているものと考えられる。

#### 【0027】

記録媒体を普通紙とした場合に画像の滲みの発生を抑制できる理由、また、画像の印字濃度の高い理由としては、マイクロカプセル化顔料の水性溶媒側に向かって規則正しく密に配向している親水性基の働きによるところが大きいものと考えられる。インクが記録ヘッドから吐出されて普通紙上に着弾すると、インク溶媒は紙中に急速に浸透するが、従来の分散剤で分散された顔料粒子（顔料粒子を分散剤が覆っている）を用いた顔料インクでは顔料粒子が溶媒とともに紙の横方向や深部に移動して行き、普通紙表面のセルロース繊維上に吸着しにくく（この原因は、顔料表面の親水性基量が本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料に比べて少ないことと、親水性基が規則正しく密に配向した状態でないことによるためと考えられる。）、そのため印字濃度が低く発色性が不十分である。

これに対して、本発明のマイクロカプセル化顔料は、表面に存在する親水性基（特にアニオン性基）が普通紙中に通常含まれるマグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の各種の金属イオンと相互作用することによって凝集しやすく、また、普通紙のサイズ処理においてサイズ剤と共に用いられた普通紙中のカチオン性デンプンや、カチオン性高分子と、前記親水性基（特にアニオン性基）とが相互作用することによって吸着あるいは凝集しやすく、また、前記親水性基（特にアニオン性基）とセルロース繊維との相互作用によって普通紙のセルロース繊維上に吸着しやすい。よって、本発明のマイクロカプセル化顔料を着色剤とするインクが記録ヘッドから吐出されて普通紙上に着弾すると、着色剤が普通紙の着弾位置近傍に溜まりやすいので、高い画像濃度が得られるとともに滲みの発生も抑制されるものと考えられる。

#### 【0028】

また、本発明に係るインクジェット記録用インクは、顔料がポリマーで被覆されているので、従来の表面処理顔料粒子を着色剤として用いたインクと比較して、記録媒体に対する定着性に優れ、その結果、記録物の耐擦過性を優れたものができる。

#### 【0029】

次に、本発明のマクロカプセル化顔料の製造方法に使用される構成成分について詳細に説明する。

#### 【0030】

顔料粒子を構成する顔料の好ましい例としては、以下の無機顔料及び有機顔料を挙げることができる。

無機顔料としては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック(C. 1. ピグメントブラック7)類、あるいは、酸化鉄顔料等を挙げることができる。有機顔料としては、アゾ顔料(アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、及びキレートアゾ顔料などを含む。)、多環式顔料(例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキササン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、又はキノフラノン顔料など)、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート又は酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、又はアニリンブラックなどを使用することができる。

#### 【0031】

更に詳しくは、ブラック用として使用される無機顔料として、以下のカーボンブラック、例えば、三菱化学製のNo. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、又はNo2200B等；コロンビア社製のRaven5750、Raven5250、Raven5000、Raven3500、Raven1255、又はRaven700等；キャボット社製のRegal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 13

00、又はMonarch 1400等；あるいは、デグッサ社製のColor Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、又はSpecial Black 4等を使用することができる。

また、ブラック用の有機顔料としては、アニリンブラック(C. 1. ピグメントブラック1)等の黒色有機顔料を用いることができる。

#### 【0032】

また、イエローインク用の有機顔料としては、C. 1. ピグメントイエロー1(ハンザイエロー)、2, 3(ハンザイエロー10G)、4, 5(ハンザイエロー5G)、6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 24(フラバントロンイエロー)、34, 35, 37, 53, 55, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 98, 99, 108(アントラピリミジンイエロー)、109, 110, 113, 117(銅錯塩顔料)、120, 124, 128, 129, 133(キノフタロン)、138, 139(イソインドリノン)、147, 151, 153(ニッケル錯体顔料)、154, 167, 172, 180などを挙げることができる。

#### 【0033】

更に、マゼンタインク用の有機顔料としては、C. 1. ピグメントレッド1(パラレッド)、2, 3(トルイジンレッド)、4, 5(1TR Red)、6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38(ピラズロンレッド)、40, 41, 42, 48(Ca), 48(Mn), 57(Ca), 57:1, 88(チオインジゴ)、112(ナフトールAS系)、114(ナフトールAS系)、122(ジメチルキナクリドン)、123, 144, 146, 149, 150, 166, 168(アント

アントロンオレンジ)、170(ナフトールAS系)、171, 175, 176, 177, 178, 179(ベリレンマルーン)、184, 185, 187, 202, 209(ジクロロキナクリドン)、219, 224(ベリレン系)、245(ナフトールAS系)、又は、C. I. ピグメントバイオレット19(キナクリドン)、23(ジオキサジンバイオレット)、32, 33, 36, 38, 43, 50などを挙げることができる。

#### 【0034】

更にまた、シアンインク用の有機顔料としては、C. I. ピグメントブルー1, 2, 3, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:34, 15:4, 16(無金属フタロシアニン)、18(アルカリブルートナー)、22, 25, 60(スレンブルー)、65(ビオラントロン)、66(インジゴ)、C. I. Vatブルー4, 60等を挙げることができる。

#### 【0035】

更にまた、マゼンタ、シアン又はイエローインク以外のカラーインクに用いる有機顔料として、

C. I. ピグメントグリーン7(フタロシアニングリーン)、10(グリーンゴールド)、36, 37;

C. I. ピグメントブラウン3, 5, 25, 26;あるいは

C. I. ピグメントオレンジ1, 2, 5, 7, 13, 14, 15, 16, 24, 34, 36, 38, 40, 43, 63等を用いることができる。

#### 【0036】

前掲の顔料から構成される顔料粒子の水性分散液は、前記顔料の製造工程中に得られる“ウェット顔料”を水性溶媒に分散させることによって得る。“ウェット顔料”とは、水相から製造された顔料を乾燥させないもので、水分を40～80重量%含むものである(特開平9-288378号公報, 特開平9-288379号公報参照)。水分量の減少に伴い、顔料粒子の凝集が進み、顔料の分散粒径が大きくなることから、分散が不十分なものとなる。通常、顔料は、種々の反応を経て、最後に乾燥されることにより得られるが、“ウェット顔料”は、この乾燥の前の状態物である。以下にウェット顔料の例を示す。ウェット顔料を構成

する顔料としては、例えばモノアゾイエロー、ジスアゾイエロー、カーミン、ローダミン、キナクリドン、フタロシアニン、アンスラキノン、チオインジゴ、ペリノン、ペリレン、ジオキサジン、キノフタロン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン等の有機顔料またはカーボンプラック等、種々の顔料のウェット顔料を挙げることができる。特に C. I. ピグメントレッド 48 : 1、C. I. ピグメントレッド 122、C. I. ピグメントイエロー 17、C. I. ピグメントブルー 15 : 3 等が挙げられる。

### 【0037】

#### (1) アゾ顔料

アゾ顔料は、ジアゾニウム塩とカップリング成分（ケトーエノール型の互変異性を示す  $\beta$ -ナフトール誘導体、アセト酢酸アニリド誘導体、ピラゾロン誘導体等）とのカップリング反応により得られる。カップリング反応は、アルカリ化合物存在下で行われ、反応後の液は、アゾ顔料と塩と水を含む含有している。この反応後の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のアゾ顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

### 【0038】

#### (2) フタロシアニン顔料

フタロシアニン顔料は、無水フタル酸法やフタロジニトリル法などにより得られた粗製顔料（針状結晶物であり、このままでは顔料としては使用できない）に対して、硫酸法等の顔料化工程（粗製顔料の結晶形や一次粒子の形状、粒度分布を改質し、着色剤としての物性を発現させる工程）を施すことによって得られる。硫酸法としては、アシッドペースティング法やアシッドスラリー法が知られている。

アシッドペースティング法では、粗製顔料を 95% 以上の硫酸に溶解し、これを多量の水に注入して、フタロシアニン顔料を微粒子として析出させる。この反応後の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のフタロシアニン顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

(特開平 9 - 2 7 9 0 5 2 号公報に記載のウェットケーキや特開 2 0 0 2 - 2 6 5 8 1 2 公報に記載の顔料ペーストなど)。

アシッドスラリー法では、粗製顔料を 6 0 ~ 9 0 % の硫酸に加えて攪拌させて、フタロシアニン硫酸塩の結晶を生成させ、これを多量の水に注入して、フタロシアニン顔料を析出させる。この反応後の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のフタロシアニン顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である(特開平 8 - 2 1 7 9 8 6 号公報に記載の顔料ケーキなど)。

### 【 0 0 3 9 】

#### ( 3 ) 縮合多環系顔料

##### ( 3 - 1 ) キナクリドン系顔料

キナクリドン顔料の製法としては、ジヒドロキナクリドンを酸化させて得る方法が知られている。この場合、反応後の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のキナクリドン顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

### 【 0 0 4 0 】

##### ( 3 - 2 ) イソインドリノン系顔料

イソインドリノン顔料は、イソインドリノン誘導体 1 m o l と芳香族ジアミン 2 m o l とを反応させることにより得られる。反応後の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のイソインドリノン顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

### 【 0 0 4 1 】

##### ( 3 - 3 ) ペリレン系顔料

ペリレン系顔料は、( i ) ペリレンテトラカルボン酸ジイミドと硫酸とを反応させて C . I . ピグメントレッド 2 2 4 を製造し(第一工程)、次いで、C . I . ピグメントレッド 2 2 4 とアニリン誘導体とを反応させる(第二工程)、あるいは

は(ii)ペリレンテトラカルボン酸ジイミドと塩化アルキルとを反応させる、の方法によって得られる。

(i)において、第一工程後の液及びこの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料(C. I. ピグメントレッド 2 2 4)として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のC. I. ピグメントレッド 2 2 4に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、第二工程の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のペリレン系顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

#### 【 0 0 4 2 】

また、特開平 5 - 9 3 9 9 号公報、特開平 5 - 9 4 0 0 号公報、特開平 5 - 6 5 4 2 6 号公報、特開平 7 - 1 2 6 5 4 5 号公報、特開平 9 - 2 1 7 0 1 7 号公報に記載のジスアゾアレーキ顔料の製造方法における乾燥前の顔料ケーキを本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

#### 【 0 0 4 3 】

また、本実施形態のウェット顔料として使用可能な市販品としては、水性リトル（登録商標）ールビンー顔料懸濁液（C. I. 1 5 8 5 0）やヘリオゲン（登録商標）ー青色ー顔料ケーキ（C. I. 7 4 1 6 0）等を挙げることができる。

#### 【 0 0 4 4 】

以上に説明したようなウェット顔料を使用することにより、水性分散液の顔料粒子の平均粒径を容易に 1 5 0 n m 以下とすることができる。これにより、分散安定性および吐出安定性が優れるとともに、画像の印字濃度を高くできるインクジェット記録用インクをより確実に作製できるマイクロカプセル化顔料を得ることができる。なお、水性分散液として、顔料（乾燥状態のもの）を分散させた水性分散液を使用すると、得られるマイクロカプセル化顔料の粒径が大きく、インクの分散安定性及び吐出安定性、得られる印刷物の印字濃度が低くなる。（本明細書において平均粒径の記述は、レーザ光散乱法の計測値によって述べている。



)

## 【0045】

本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料は、前述したように、ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより、前記顔料粒子をポリマーで被覆させることによって好適に作製できる。

## 【0046】

重合性界面活性剤の親水性基としては、スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩からなる群から選択されたアニオン性基、及び／又は、水酸基及びオキシエチレン基からなる群から選択されたノニオン性基であるのが好ましく、疎水性基としては、アルキル基、アリアル基およびこれらが組み合わされた基からなる群から選択されることが好ましい。

重合性基としては、不飽和炭化水素基が好ましく、さらに詳しくは、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されたものであることが好ましい。このなかでも特にアクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい例として例示できる。

## 【0047】

前記重合性界面活性剤の具体的な例としては、特公昭49-46291号公報、特公平1-24142号公報、又は特開昭62-104802号公報に記載されているようなアニオン性のアリル誘導体、特開昭62-221431号公報に記載されているようなアニオン性のプロペニル誘導体、特開昭62-34947号公報又は特開昭55-11525号公報に記載されているようなアニオン性のアクリル酸誘導体、特公昭46-34898号公報又は特開昭51-30284号公報に記載されているようなアニオン性のイタコン酸誘導体、特公昭51-4157号公報又は特開昭51-30284号公報に記載されているようなアニオン性のマレイン酸誘導体；特開昭62-104802号公報に記載されているようなノニオン性のアリル誘導体、特開昭62-100502号公報に記載されているようなノニオン性のプロペニル誘導体、特開昭56-28208号公報に記載されているようなノニオン性のアクリル酸誘導体、特公昭59-12681号

公報に記載されているようなノニオン性のイタコン酸誘導体、特開昭59-74102号公報に記載されているようなノニオン性のマレイン酸誘導体、特公平4-65824号公報に記載されているようなカチオン性のアリル誘導体などを挙げることができる。

# 【0048】

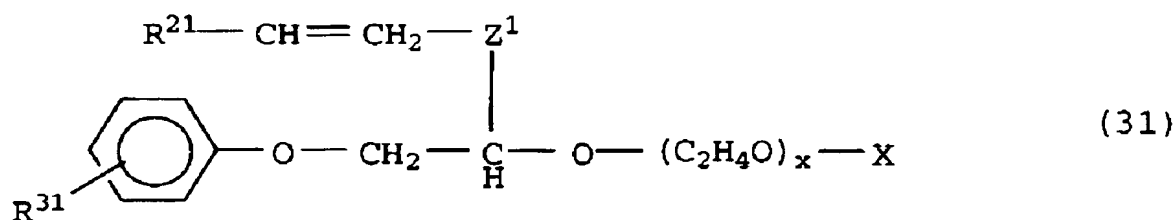
本発明において使用する重合性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのアクリル酸変性物、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのアクリル酸変性物、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのアリル酸変性物、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのアリル酸変性物、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテルのアリル酸変性物、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテルのアクリル酸変性物、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコールのモノアクリレート等を挙げることができる。

# 【0049】

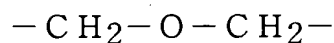
本発明において好ましく使用する重合性界面活性剤としては、例えば、一般式(31)：

# 【0050】

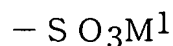
# 【化1】



[式中、 $\text{R}^{21}$ 及び $\text{R}^{31}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基であり、 $\text{Z}^1$ は、炭素-炭素単結合又は式



で表される基であり、 $x$ は2～20の整数であり、 $\text{X}$ は水素原子又は式

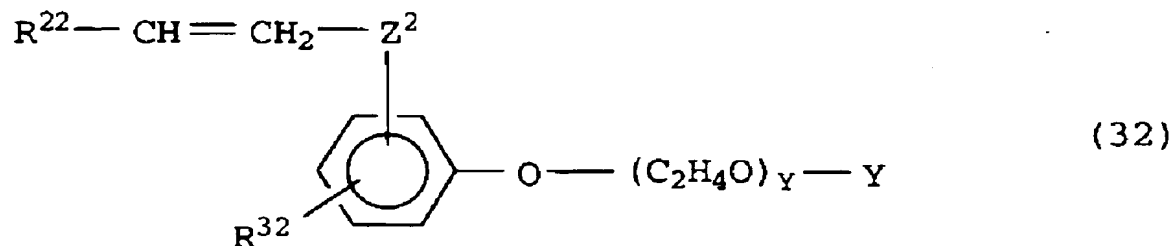


で表される基であり、 $\text{M}^1$ はアルカリ金属、アンモニウム塩、又はアルカノールアミンである]

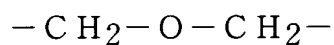
で表される化合物、又は式 (32) :

【0051】

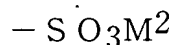
【化2】



[式中、 $R^{22}$ 及び $R^{32}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基であり、 $Z^2$ は、炭素-炭素単結合又は式



で表される基であり、 $y$ は2～20の整数であり、 $Y$ は水素原子又は式



で表される基であり、 $M^2$ はアルカリ金属、アンモニウム塩、又はアルカノールアミンである]

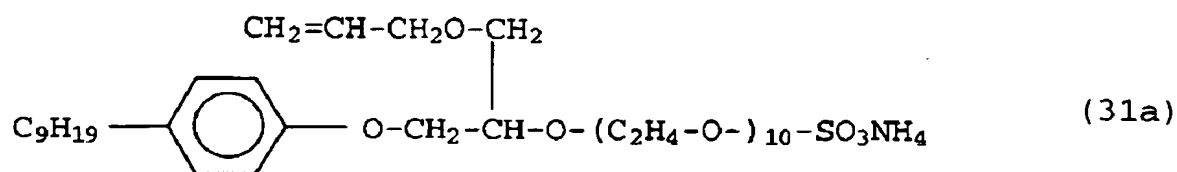
で表される化合物が好ましい。

【0052】

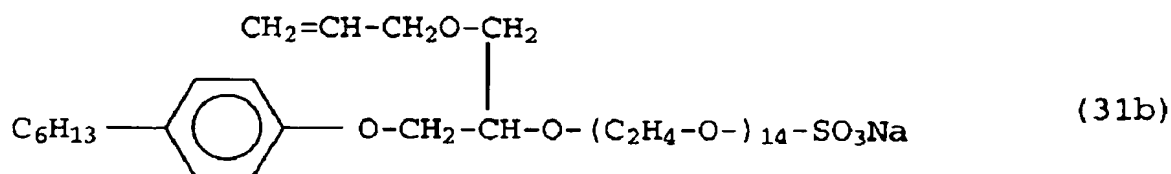
前記式 (31) で表される重合性界面活性剤は、特開平5-320276号公報、又は特開平10-316909号公報に記載されている。式 (31) における $R^{21}$ の種類と $x$ の値を適宜調整することによって、顔料粒子表面の親水性又は疎水性の度合いに対応させることが可能である。式 (31) で表される好ましい重合性界面活性剤としては、具体的には、下記の式 (31a) ～ (31d) で表される化合物を挙げることができる。

【0053】

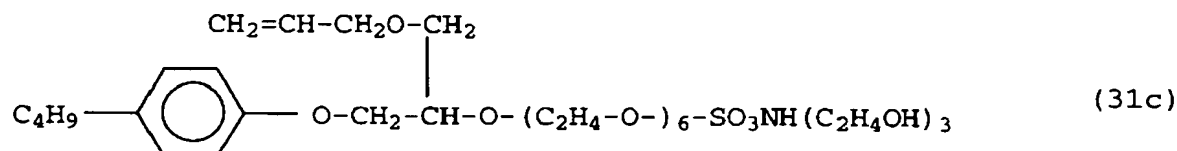
【化3】



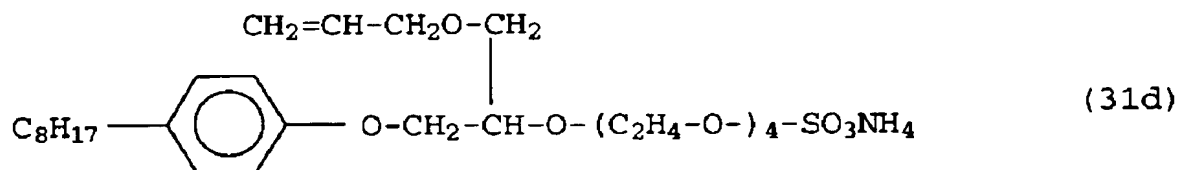
## 【化4】



## 【化5】



## 【化6】



## 【0054】

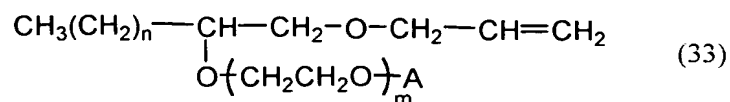
前記の重合性界面活性剤としては、市販品を用いることもできる。例えば、第一工業薬品株式会社のアクアロンHSシリーズ（アクアロンHS-05、HS-10、HS-20、HS-1025）、アクアロンRNシリーズ（RN-10、RN-20、RN-30、RN-50、RN-2025）、ニューフロンティアシリーズ（ニューフロンティアN-177E、S-510）、あるいは、旭電化工業株式会社のアデカリアソープSEシリーズ（SE-10N）、アデカリアソープNEシリーズ（NE-5、NE-10、NE-20、NE-30、NE-40）などを挙げることができる。

## 【0055】

また、本発明において好ましく使用する重合性界面活性剤としては、例えば、一般式(33)：

## 【0056】

## 【化7】

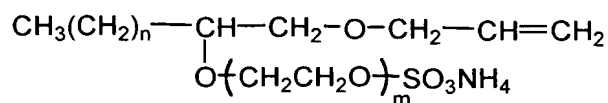


[式中、nは9又は11であり、mは2～20の整数であり、Aは水素原子又は $-\text{SO}_3\text{M}^3$ で表わされる基であり、 $\text{M}^3$ はアルカリ金属、アンモニウム塩又はアルカノールアミンである]

で表される化合物が好ましい。式(33)で表される好ましい重合性界面活性剤としては、以下の化合物を挙げることができる。

## 【0057】

## 【化8】



[式中、nは9又は11、mは5又は10]

## 【0058】

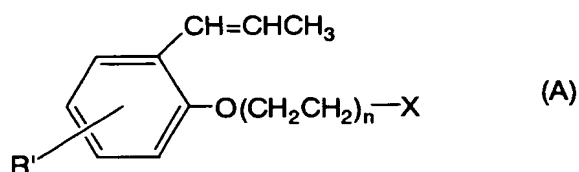
前記の重合性界面活性剤としては、市販品を用いることもできる。例えば、第一工業薬品株式会社のアクアロンKH-05、アクアロンKH-10などを挙げるることができる。

## 【0059】

また、重合性界面活性剤としては、下記の式(A)で表される化合物も好ましい。

## 【0060】

## 【化9】



X;  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{H}$

[上式中、R' は水素原子または炭素数1から12の炭化水素基を表し、nは2～20]

の数を表し、Mはアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す。]

#### 【0061】

以上に例示した重合性界面活性剤は、単独で、又は2種以上の混合物として使用することができる。

#### 【0062】

重合性界面活性剤の添加量は、顔料に対して、5～70重量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは10～50重量%程度の範囲である。5重量%以上の添加量とすることにより、カプセル化粒子の分散性が優れたものとなり、吐出安定性も優れたものとなる。さらには紙繊維への吸着性が向上し、印刷濃度、発色性に優れたものとなる。70重量%以下の添加量とすることで顔料粒子との未吸着な重合性界面活性剤の発生を抑制し、そしてカプセル粒子以外に芯物質が存在しないポリマー粒子が発生することを防止できる。

#### 【0063】

また、マイクロカプセル化顔料は、ウェット顔料、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、重合性界面活性剤に対して共重合可能なモノマー、重合開始剤及び水性媒体とを加え、乳化重合を行うことにより、顔料粒子をコポリマーで被覆することによって得てもよい。これにより、特に、記録物の定着性や耐擦過性、耐溶剤性を制御したり、インクの保存安定性を制御することが可能である。特に、記録物の定着性や耐擦過性は、本発明に係るマイクロカプセル化顔料の顔料粒子を被覆している共重合体（コポリマー）のガラス転移点（ $T_g$ ）を制御することによって可能である。共重合体のガラス転移点（ $T_g$ ）は $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $30^{\circ}\text{C}$ が好ましい。 $T_g$ が $30^{\circ}\text{C}$ を超えると定着性や耐擦過性が低下する傾向となり、 $T_g$ が $-20^{\circ}\text{C}$ より小さいと耐溶剤性が低下する傾向となる。

#### 【0064】

このようなモノマーとしては、親水性モノマー、疎水性モノマーを挙げることができる。

疎水性モノマーとしては、その構造中に疎水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、疎水性基が脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素

基の群から選択されたものを例示できる。また、親水性モノマーとしては、その構造中に親水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、親水性基がスルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシ基、カルボニル基およびこれらの塩、水酸基、オキシエチレン基、アミド基及びアミノ基の群から選択されたものを好適に例示できる。

#### 【0065】

ここで、重合性基としては、親水性モノマーあるいは疎水性モノマーのどちらの場合であっても、ラジカル重合が可能な不飽和炭化水素基であって、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されるのが好ましい。

#### 【0066】

疎水性モノマーに関し、脂肪族炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基等を、脂環式炭化水素基としてはシクロヘキシル基、ジシクロペンテニル基、イソボルニル基等を、芳香族炭化水素基としてはベンジル基、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

#### 【0067】

疎水性モノマーの具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ジメチルスチレン、 $p$ - $t e r t$ -ブチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、 $p$ -クロルメチルスチレン等のスチレン誘導体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、 $n$ -プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $t$ -ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレート、アクリル酸ラウリル、ドデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、イソアミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルジグリコールアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコー

ルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、エチレンオキサイド変成ノニルフェノールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、メタクリル酸ラウリル、ドデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、イソミリスチルメタクリレート、イソステアリルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルジグリコールメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、エトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシジエチレングリコールメタクリレート、フェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、エチレンオキサイド変成ノニルフェノールメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等の単官能メタクリル酸エステル類；ステアリン酸とグリシジルメタクリレートの付加反応物等の油脂肪酸とオキシラン構造を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーとの付加反応物；炭素原子数3以上のアルキル基を含むオキシラン化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応物；アリルベンゼン、アリル-3-シクロヘキサプロポネート、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン、アリルフェノキシアセテート、アリルフェニルアセテート、ア



リルシクロヘキサン等のアリル化合物；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸のエステル類；N-置換マレイミド、環状オレフィンなどのラジカル重合性基を有するモノマーが挙げられる。

### 【0068】

親水性モノマーとしては、その構造中に親水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、親水性基がスルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩、水酸基、オキシエチレン基、アミド基及びアミノ基の群から選択されたものを好適に例示できる。

特に、スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩等のアニオン性基は、普通紙中に通常含まれるマグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の各種の金属イオンや、カチオン性デンプンやカチオン性高分子や、セルロース繊維と相互作用しやすい。親水性基としてアニオン性基を有する重合性モノマーを使用してマイクロカプセル化顔料を作製し、このようなマイクロカプセル化顔料を着色剤とするインクジェット記録用インクを普通紙に対して吐出させれば、着色剤が普通紙の着弾位置近傍に溜まりやすいので、より確実に、画像濃度が得られるとともに滲みの発生も抑制できる。

このような観点から、親水性モノマーの好ましい具体例としては、例えば、カルボキシル基を有するモノマーとして、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。スルホン酸基を有するモノマーとしては、例えば、4-スチレンスルホン酸及びその塩、ビニルスルホン酸及びその塩、スルホエチルアクリレート及びその塩、スルホエチルメタクリレート及びその塩、スルホアルキルアクリレート及びその塩、スルホアルキルメタクリレート及びその塩、スルホプロピルアクリレート及びその塩、スルホプロピルメタクリレート及びその塩、スルホアリールアクリレート及びその塩、スルホアリールメタクリレート及びその塩、ブチルアクリルアミドスルホン酸及びその塩、2-ア

クリルアミドー2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩等が挙げられる。また、ホスホン基を有するモノマーとしては、ホスホエチルメタクリレート等のリン酸基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。水酸基を有するモノマーとして、たとえば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、ポリエチレングリコール400モノアクリレート、ポリエチレングリコール400モノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、N-ヒドロキシエチルアクリレート、N-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジプロピレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等が挙げられる。また、アミド基を有するモノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸アミノエチルアミド、アクリル酸メチルアミノエチルアミド、アクリル酸メチルアミノプロピルアミド、アクリル酸エチルアミノエチルアミド、アクリル酸エチルアミノプロピルアミド、アクリル酸アミノプロピルアミド、メタクリル酸アミノエチルアミド、メタクリル酸メチルアミノエチルアミド、メタクリル酸メチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸エチルアミノエチルアミド、メタクリル酸エチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸アミノプロピルアミド、ビニルピロリドン等が挙げられる。また、エチルジエチレングリコールアクリレート、エチルジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン等を挙げることができる。

#### 【0069】

また、本発明においては架橋性モノマーを使用することができる。本発明において使用できる架橋性モノマーとしては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物を有するもので、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート

、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、ビス（アクリロキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス（アクリロキシネオペンチルグリコール）アジペート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラブromoビスフェノールAジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシジエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシポリエトキシ）フェニル〕プロパン、テトラブromoビスフェノールAジメタクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ヒドロキシビバ

リン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリグリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス（メタクリロキシエチル）イソシアヌレート、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等が挙げられる。

架橋構造を有するポリマーで被覆された本発明のマイクロカプセル化顔料は、各種の水溶性有機溶媒と水とからなる水性媒体中において長期の保存安定性に優れ、本発明で使用されるグリコールエーテル類および1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された化合物やアセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤から選択された化合物を含む水性媒体中において、長期間にわたり良好な保存安定性を有する。その理由は明確ではないが、その一つの理由として、ポリマーが架橋構造を有することから耐溶剤性が向上することに起因するものと考えられる。

前記架橋性モノマーの添加量は、前記疎水性モノマーに対して0.0001倍モル～0.05倍モルの範囲が好ましく、より好ましくは0.001倍モル～0.01倍モルの範囲である。0.05倍モルを超すと定着性の低下や耐擦性の低下、場合によっては粒子径の増大等が起こるため好ましくない。前記架橋性モノマーの添加量は上記の範囲内で耐溶剤性と定着性及び耐擦性を考慮して適宜決定することが好ましい。

#### 【0070】

重合性界面活性剤の重合もしくは重合性界面活性剤とモノマーとの共重合は、重合開始剤の添加によって開始されるのが好ましく、このような重合開始剤としては、水溶性の重合開始剤が好ましく、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、2, 2-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩、または4, 4-アゾビス（4-シアノ吉草酸）などが挙げられる。

#### 【0071】

そして、本発明のマイクロカプセル化顔料は、超音波発生器、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度調整器を備えた反応容器に、ウェット顔料と前記重合性界面活性剤と水性媒体を加えて超音波を所定時間照射した後、必要に応じて前記モノマーを添加して再度超音波を所定時間照射し、所定の重合温度まで昇温し、前記水溶性重合開始剤を純水に溶解した水溶液を滴下し、超音波を照射しながら、重合反応を行うことにより、好適に得ることができる。重合終了後に、生成物をエチルアルコール、イソプロピルアルコール等を用いて沈殿させ、遠心分離操作により沈殿生成物を分離後、エバポレータで残存イソプロピルアルコールを除去し、脱イオン水に再分散してpH 7.0～9.0の範囲に調整後、濾過等を行ない粗大粒子を除去することが好ましい。ここで、水性溶媒は、水を主成分とする溶媒のことであり、水の他に、任意成分として、例えば、グリセリン類やグリコール類のような水溶性溶媒等を含んでいても良い。また、重合温度は、60℃～90℃の範囲とされるのが好ましい。

#### 【0072】

以上のようにして得られる本発明のマイクロカプセル化顔料は、平均粒径の小さい顔料粒子がポリマー層で完全に被覆される（欠陥部分がない）とともに、ポリマー層の親水性基が水性溶媒に向かって規則正しく配向するものと考えられるので（図2参照）、水性溶媒に対して高い分散安定性を有することになる。

#### 【0073】

以上に本発明の実施形態のマイクロカプセル化顔料について説明したが、これらのマイクロカプセル化顔料の粒子径は、好ましくは400nm以下、更に好ましくは300nm以下、特に好ましくは50～200nmである。

#### 【0074】

##### [水性分散液]

本発明の実施形態に係る水性分散液は、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料を含むものであり、このような水性分散液としては、前記実施形態で述べた乳化重合後の液を好適に例示できる。この水性分散液に、さらにインクジェット記録用インクとするための他の配合成分を常法によって添加することにより、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを製造できる。

## 【0075】

## [インクジェット記録用インク]

本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、前記したように、水性分散液を含んでいる。

また、本発明の他の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料と水とを少なくとも含んでいる。マイクロカプセル化顔料の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、1重量%～20重量%が好ましく、より好ましくは、3重量%～15重量%である。特に高い印刷濃度と高発色性を得るには、5重量%～15重量%が好ましい。

## 【0076】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクの溶媒は、水及び水溶性有機溶媒を基本溶媒として含むのが好ましく、また必要に応じて任意の他の成分を含むことができる。

## 【0077】

水溶性有機溶媒としては、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、又はイソプロパノールなどの炭素数1～4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*i*s o-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*i*s o-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*i*s o-プロピ

ルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*i*s<sub>o</sub>-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、又はジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、あるいは、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、又はスルホランなどを挙げることができる。

#### 【0078】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、水溶性有機溶媒として、インクジェット記録用インクの保水性と湿潤性をもたらす目的で、高沸点水溶性有機溶媒からなる湿潤剤を含有するのが好ましい。このような高沸点水溶性有機溶媒としては、沸点が180℃以上の高沸点水溶性有機溶媒を例示できる。

#### 【0079】

沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、2-ブテン-1，4-ジオール、2-エチル-1，3-ヘキサンジオール、2-メチル-2，4-ペンタンジオール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1，3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールを挙げることができる。沸点が200℃以上である有機溶媒が好ましい。これらは単独又は2種以上の混合

物として使用することができる。これにより、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性とを長時間で維持するインクジェット記録用インクを提供することができる。更に、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じ難くなり、高い吐出安定性が得られる。

#### 【0080】

これらの水溶性有機溶媒の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、好ましくは10～50重量%程度であり、より好ましくは10～30重量%である。

#### 【0081】

さらに、水溶性有機溶媒としては、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、 $\epsilon$ -カプロラクタム、ジメチルスルホキシド、スルホラン、モルホリン、N-エチルモルホリン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の極性溶媒を挙げることができ、これらから一種以上選択して用いてもよい。これら極性溶媒の添加は分散性に効果があり、インクの吐出安定性を良好とすることができる。

これらの極性溶媒の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、好ましくは0.1重量%～20重量%であり、より好ましくは1重量%～10重量%である。

#### 【0082】

本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、水性溶媒の記録媒体に対する浸透を促進する目的で、浸透剤を含有するのが好ましい。水性溶媒が記録媒体に対して素早く浸透することによって、画像の滲みが少ない記録物を確実に得ることができる。このような浸透剤としては、多価アルコールのアルキルエーテル（グリコールエーテル類ともいう）、1,2-アルキルジオールが好ましく用いられる。具体的には、多価アルコールのアルキルエーテルとしては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル、ジエチレングリコール



モノー i s o - プロピルエーテル、エチレングリコールモノー n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノー n - ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノー n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノー t - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノー t - ブチルエーテル、1 - メチル - 1 - メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノー t - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノー n - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノー i s o - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノー n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノー i s o - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノー n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノー n - ブチルエーテル等が挙げられる。1, 2 - アルキルジオールとしては、具体的には、例えば 1, 2 - ペンタンジオール、1, 2 - ヘキサジオールが挙げられる。これらの他に、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール等の直鎖炭化水素のジオール類からも適宜選択されても良い。

### 【0083】

特に、本発明の実施形態においては、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2 - ペンタンジオール、1, 2 - ヘキサジオールが好ましい。これらの浸透剤の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、総量で、好ましくは 1 ~ 20 重量%、さらに好ましくは 1 ~ 10 重量%である。浸透剤の含有量が 1 重量%より少ないと浸透性に効果がなく、20 重量%を超えると画像の滲みによる印字品質の低下や粘度が高くなる等の不具合が生じるため好ましくない。また、特に、1, 2 - ペンタンジオール、1, 2 - ヘキサジオール等の 1, 2 - アルキルジオールを用いることによって、印字後の乾燥性と滲みが格段に改善される。

### 【0084】

特に、本発明の実施形態においては、グリセリン、多価アルコールのアルキルエーテル及び1, 2-アルキルジオールからなる群から選択された1種以上の化合物を含むことによって、インクの日詰まり信頼性と保存安定性を十分に確保しつつ、記録媒体へのインク溶媒成分の浸透性を高めることができるため、本発明の実施形態のマイクロカプセル化顔料の効果と相俟って、普通紙や再生紙等への印刷においても画像の滲みが激減して印字品質が格段に向上させることができる。

#### 【0085】

また、前掲したグリコールエーテル類を使用する場合には、特に、グリコールエーテル類と後述する界面活性剤としてのアセチレングリコール化合物とを併用するのが好ましい。

#### 【0086】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、界面活性剤、特にアニオン性界面活性剤および／またはノニオン性界面活性剤を含んでなることが好ましい。アニオン性界面活性剤の具体例としては、アルカンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸、アシルメチルタウリン酸、ジアルキルスルホ琥珀酸等のスルホン酸型、アルキル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化オレフィン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩；脂肪酸塩、アルキルザルコシン塩などのカルボン酸型、；アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩、モノグリセライトリン酸エステル塩などのリン酸型エステル型、；等が挙げられる。また、ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミドなどのエチレンオキシド付加型；グリセリンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、シュガーアルキルエステルなどのポリオールエステル型；多価アルコールアルキルエーテルなどのポリエーテル型；アルカノールアミン脂肪酸アミドなどのアルカノールアミド型；が挙げられる。

#### 【0087】

より具体的には、アニオン性界面活性剤としてはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩などが挙げられ、ノニオン性界面活性剤の具体例としてはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系等を挙げることができる。

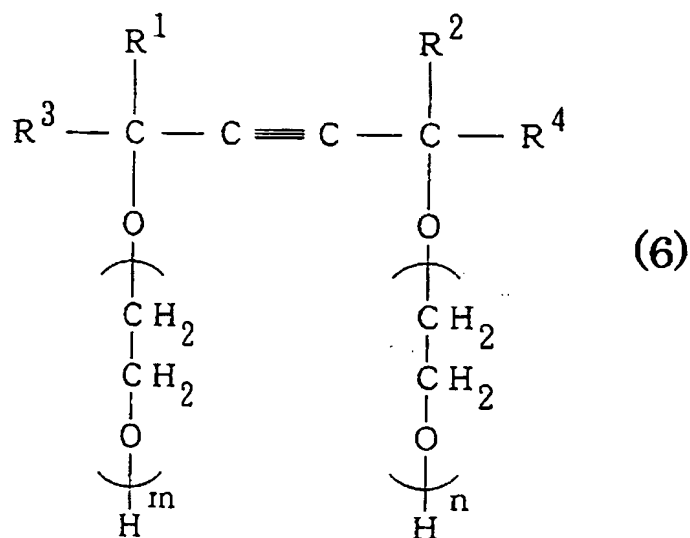
#### 【0088】

特に、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、界面活性剤として、アセチレングリコール系界面活性剤および／またはアセチレンアルコール系界面活性剤を含んでなることが望ましい。これにより、インクを構成する水性溶媒の記録媒体への浸透性を高くでき、種々の記録媒体において滲みの少ない印刷が期待できる。

本発明において用いられるアセチレングリコール化合物の好ましい具体例としては、下記の式(6)で表される化合物が挙げられる。

#### 【0089】

【化10】



上記式(6)において、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ $0 \leq m+n \leq 50$ を満たす数である。また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれ独立してアルキル基（好ましくは炭素数6以下のアルキル基）である。

上記式(6)で表される化合物の中でも、特に好ましくは、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールなどが挙げられる。上記式(6)で表される化合物は、アセチレングリコール系界面活性剤として市販されている市販品を利用することも可能であり、その具体例としては、サーフィノール104、82、465、485またはTG（いずれもAir Products and Chemicals, Inc.より入手可能）、オルフィンSTG、オルフィンE1010（以上、日信化学社製 商品名）が挙げられる。

【0090】

アセチレンアルコール系界面活性剤としては、サーフィノール61（Air Products and Chemicals, Inc.より入手可能）等が挙げられる。

【0091】

これらの界面活性剤の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、好ましくは0.01～10重量%の範囲であり、より好ましくは0.1～5

重量%である。

### 【0092】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、pH調整剤を含有することもでき、好ましくは、pHを7～9の範囲、より好ましくは、7.5～8.5の範囲に設定される。

pH調整剤としては、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸リチウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、フタル酸水素カリウム、酒石酸水素カリウムなどのカリウム金属類、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン塩酸塩、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン、モルホリン、プロパノールアミンなどのアミン類などが好ましい。

中でも、水酸化アルカリ化合物あるいはアミンアルコールを添加すると、インク中でも顔料粒子の分散安定性を向上できる。

水酸化アルカリ化合物の添加量は、インク全量に対して、好ましくは0.01重量%～5重量%、より好ましくは0.05～3重量%である。

アミンアルコールの添加量は、インク全量に対して、好ましくは0.1重量%～10重量%、より好ましくは0.5～5重量%である。

### 【0093】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、防カビ剤、防腐、防錆の目的で、安息香酸、ジクロロフェン、ヘキサクロロフェン、ソルビン酸、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ベンチアゾリン-3-オン〔製品名：プロキセルXL（アビシア製）〕、3,4-イソチアゾリン-3-オン、4,4-ジメチルオキサゾリジン等を含むことができる。

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、記録ヘッドの

ノズルが乾燥するのを防止する目的で、尿素、チオ尿素、及び／又はエチレン尿素等を含むことができる。

#### 【0094】

特に好ましい本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、

- (1) 本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料、
  - (2) ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、及び／又は炭素数4～10の1, 2-アルキルジオールからなる群から選択される1種以上の化合物（浸透剤）、
  - (3) グリセリン、
  - (4) 水、
- を少なくとも含む。

また、別の好ましい態様としての本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、

- (1) 本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料、
  - (2) アセチレングリコール系界面活性剤及び／又はアセチレンアルコール系界面活性剤、
  - (3) ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、及び／又は炭素数4～10の1, 2-アルキルジオールからなる群から選択される1種以上の化合物（浸透剤）、
  - (4) グリセリン、
  - (5) 水、
- を少なくとも含む。

このようなインクジェット記録用インクは、特に、分散安定性及び吐出安定性に優れ、更に、長期にわたって、ノズルの目詰まりもなく、安定した印字が可能である。また、普通紙や再生紙及びコート紙等の記録媒体において、印字後の乾燥性が良好で、滲みがなく、高い印刷濃度を有し、発色性に優れた高品位の画像を得ることができる。

#### 【0095】

一般に、顔料を分散させる場合には、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤が

用いられるが、これらの分散剤は顔料粒子表面に単に吸着しているのみであるので、通常は、何らかの環境要因によって分散剤が顔料粒子表面から脱離しやすい傾向にある。これに対して、本発明の実施形態においては、前記したように、ポリマー被膜又は架橋化ポリマー被膜で親水性基を表面に有する顔料粒子の表面を完全に包含し、顔料粒子表面を取り巻いているポリマー被膜又は架橋化ポリマー被膜が非常に強固に顔料粒子表面に固着するために、顔料粒子表面から脱離しにくくなっているものと考えられる。

#### 【0096】

更に詳しくは、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を分散した顔料分散液を用いて、前記のアセチレングリコール系界面活性剤及び／又はアセチレンアルコール系界面活性剤と、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、又は1, 2-アルキルジオール等の浸透剤で浸透性を向上したインクでは、細いノズルを通して吐出される際に加わる強い剪断力によって分散剤が顔料表面から容易に脱離して分散性の劣化をもたらし、吐出が不安定となる傾向がある。

#### 【0097】

これに対して、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料を用いたインクジェット記録用インクでは、こうした現象が全く認められず、安定に吐出される。また、ポリマー被膜又は架橋化ポリマー被膜で顔料粒子を包含しているために、良好な耐溶剤性が得られるので、上記の浸透剤による顔料粒子からの脱離の促進やポリマーの膨潤等が起こりにくくなり、長期にわたって優れた分散安定性を維持することができる。

#### 【0098】

また、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を分散した顔料分散液を用い、且つ浸透性を向上したインク組成物では、一般に、分散した当初から顔料表面に吸着せずに液中に溶解している分散剤や、その後に顔料から脱離した分散剤によってインク組成物の粘度が高くなる傾向にあるため、顔料の含有量が制限されることが多い。そのため、特に普通紙や再生紙においては十分な印刷濃

度を得ることができずに良好な発色性が得られないことも多い。これに対して、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料を用いたインク組成物では、前記したようにポリマー被膜又は架橋化ポリマー被膜が顔料粒子を包含しているので、顔料粒子から脱離しにくく、従って、インク組成物の粘度増加がないためインク組成物の低粘度化が容易であり、顔料粒子をより多く含有させることができるとの利点を有し、普通紙や再生紙上で十分な印刷濃度を得ることができる。

#### 【0 0 9 9】

前記した特に好ましい本発明の実施形態において、前記（２）のアセチレングリコール系界面活性剤及び／又はアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量はインクの全重量に対して、好ましくは 0. 0 1 ～ 1 0 重量％、より好ましくは 0. 1 ～ 5 重量％である。

#### 【0 1 0 0】

前記した特に好ましい本発明の実施形態において、前記（３）の浸透剤としてのジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの添加量はインク組成物の全重量に対して、好ましくは 1 0 重量％以下、より好ましくは 0. 5 ～ 5 重量％である。ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを添加すると、浸透性の向上に顕著な効果を示す。また、ジエチレングリコールモノブチルエーテル及び／又はトリエチレングリコールモノブチルエーテルの添加は、アセチレングリコール系の界面活性剤の溶解性を向上させることと印字品質の向上に役立つ。

#### 【0 1 0 1】

前記した特に好ましい本発明の実施形態において、前記（３）の浸透剤としての炭素数 4 ～ 1 0 の 1, 2 - アルキレンジオールはインク組成物の全重量に対して、好ましくは 1 5 重量％以下である。炭素数が 3 以下の 1, 2 - アルキレンジオールでは十分な浸透性が得られず、炭素数が 1 5 を超えると水に溶解しにくくなるので好ましくない。添加量が 1 5 重量％を超えると粘度増加の傾向が現れるので適当ではない。1, 2 - アルキレンジオールとしては、具体的には 1, 2 - ペンタンジオール又は 1, 2 - ヘキサジオールを用いるのが好ましく、それらを単独で又は両者を一緒に用いることができる。1, 2 - アルキレンジ



オールは、0.1～15重量%の範囲で添加するのが好ましい。特に1,2-ヘキサジオールを使用する場合は、0.5～10重量%の範囲で添加するのが好ましい。0.5重量%未満では良好な浸透性が得られない。

#### 【0102】

また、特に、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、目詰まりが発生しにくい特性（目詰まり信頼性）の上昇、及び、得られる記録物の画像領域において意図しない白点が発生するのを抑制するために、固体湿潤剤をインクの全重量に対して3重量%～20重量%で含有するのが好ましい。

本明細書において、固体湿潤剤とは、保水機能を有する常温（25℃）で固体の水溶性物質を言う。特に好ましい固体湿潤剤は、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオールである。糖の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\alpha$ -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖など）があげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビトール、キシリトールなどが挙げられる。ヒアルロン酸塩は、ヒアルロン酸ナトリウム1%水溶液（分子量350000）として市販されているものを使用することができる。これらの固体湿潤剤は単独あるいは2種以上を混合して使用する。

#### 【0103】

固体湿潤剤を使用することによって、その保水機能によって水分の蒸発を抑えることができるため、インクの流路やノズル周辺での粘度の上昇がなく、また皮膜も形成されにくいため、目詰りが起こり難くなる。また、上記の固体湿潤剤は

化学的に安定であるため、インク中で分解することなく、長期にわたって性能を維持することができる。また、上記の固体湿潤剤を添加してもインクがノズルプレートを濡らすことはなく、安定した吐出を得ることができる。

#### 【0104】

本発明においては、上記の固体湿潤剤の含有量は、単独で使用する場合には、インクジェット記録用インク組成物の全重量に対して3～20重量%が好ましく、より好ましくは3～10重量%であり、二種以上混合して使用する場合には、インクジェット記録用インクの全重量に対して、二種以上の総量が3～20重量%であるのが好ましく、より好ましくは3～10重量%である。二種以上混合して使用する場合の好ましい組み合わせは、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩のグループとトリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオールのグループとの組み合わせである。この組み合わせは、添加によるインクの粘度の上昇を抑えることが可能なため好ましい。固体湿潤剤の含有量が3重量%未満では目詰まり性の改善に十分な効果が得られず、また20重量%を越えると粘度が上昇し安定な吐出が得られにくくなるという弊害が起こりやすい。

#### 【0105】

以上、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを説明したが、着色剤として含有される本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料は、前述したように、着色剤粒子の粒子径が小さく、形状が真球状であることから、インクの流動性がニュートニアンとなりやすく、表面の親水性基が水性溶媒側に向かって規則正しく密に配向しているため、静電的な反発力が効果的に生じているものと考えられることから、従来のマイクロカプセル化顔料と比較して吐出安定性にも優れ、より分散性（高分散性）および分散安定性に優れ、さらに、着色剤の含有濃度が向上したインクジェット記録用インクを作製することができる。

#### 【0106】

インクジェット記録は、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを公知のインクジェットプリンタに搭載し、普通紙やインクジェット用記録媒体等の記録媒体に印刷することにより、好適に行われ、これにより、記録ヘッドからのインクの吐出安定性を優れたものにできるとともに、画像の堅牢性、耐擦性

および発色性に優れ、画像の印字濃度が高く、画像が滲みにくい記録物を得ることができる。また、記録媒体として普通紙を使用しても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物が得られる。

#### 【0 1 0 7】

##### 【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0 1 0 8】

##### 「マイクロカプセル化顔料“MCP1”の製造」

ウェットシアン顔料（水分量60%のC. I. ピグメントブルー15：3）100gと重合性界面活性剤アクアロンKH-10を10gとイオン交換水50gを添加して混合し、45KHzの超音波を30分間照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水10gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.2gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃で3時間重合した。重合終了後、5倍量のイソプロピルアルコールを添加して重合生成物を沈殿させ、さらに遠心分離機で重合生成物を沈降させて上澄み液を取り除いた後に、イオン交換水250gを加えて45KHzの超音波を30分間照射して再度分散した。得られた分散液を2mol/l水酸化カリウム水溶液でpH9に調製し、孔径1μmのメンブレンフィルターでろ過して粗大粒子を除去し目的のマイクロカプセル顔料“MCP1”の分散液を得た。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約110nmであった。

#### 【0 1 0 9】

##### 「マイクロカプセル化顔料“MCP2”の製造」

ウェットマゼンタ顔料（水分量60%のC. I. ピグメントレッド122）100gと重合性界面活性剤アデカリアソープSE-10Nを10gとベンジルメタ

クリレートを 6 g と n-ブチルメタクリレートを 9 g とイオン交換水 50 g を添加して混合し、45 KHz の超音波を 30 分間照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を 80℃ に昇温した後、イオン交換水 10 g に重合開始剤として過硫酸カリウム 0.2 g を溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃ で 3 時間重合した。重合終了後、5 倍量のイソプロピルアルコールを添加して重合生成物を沈殿させ、さらに遠心分離機で重合生成物を沈降させて上澄み液を取り除いた後に、イオン交換水 325 g を加えて 45 KHz の超音波を 30 分間照射して再度分散した。得られた分散液を 2 mol/l 水酸化カリウム水溶液で pH 9 に調製し、孔径 1  $\mu$ m のメンブレンフィルターでろ過して粗大粒子を除去し目的のマイクロカプセル顔料“MCP2”の分散液を得た。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラック UPA150 で数平均粒子径を測定したところ、約 130 nm であった。

### 【0110】

#### 「マイクロカプセル化顔料“MCP3”の製造」

ウェットイエロー顔料（水分量 60% の C. I. ピグメントイエロー 17）100 g と重合性界面活性剤アデカリアソープ SE-10N を 15 g とイソボルニルメタクリレート 5 g とドデシルメタクリレート 8 g と 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を 0.5 g とイオン交換水 50 g を添加して混合し、45 KHz の超音波を 30 分間照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を 80℃ に昇温した後、イオン交換水 10 g に重合開始剤として過硫酸カリウム 0.2 g を溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃ で 3 時間重合した。重合終了後、孔径 1  $\mu$ m のメンブレンフィルターで濾過し、粗大粒子を除去した後、限外濾過を行なった後、イオン交換水 150 g を加えて 45 KHz の超音波を 30 分間照射して分散した。得られた分散液を 2 mol/l 水酸化カリウム水溶液で pH 9 に調製し、孔径 1  $\mu$ m のメ

ンブレンフィルターでろ過して粗大粒子を除去し目的のマイクロカプセル顔料“MCP3”の分散液を得た。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約130nmであった。

#### 【0111】

「マイクロカプセル化顔料“MCP4”の製造」

ウェットシアン顔料（水分量60%のC. I. ピグメントブルー15:4）100gと重合性界面活性剤アデカリアソープKH-10を15gとベンジルメタクリレート7gとドデシルメタクリレート4gとジエチレングリコールジメタクリレート0.1gと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を0.5gとイオン交換水50gを添加して混合し、45KHzの超音波を30分間照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水10gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.2gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃で3時間重合した。重合終了後、孔径1μmのメンブレンフィルターで濾過し、粗大粒子を除去した後、限外濾過を行なった後、イオン交換水150gを加えて45KHzの超音波を30分間照射して分散した。得られた分散液を2mol/l水酸化カリウム水溶液でpH9に調製し、孔径1μmのメンブレンフィルターでろ過して粗大粒子を除去し目的のマイクロカプセル顔料“MCP4”の分散液を得た。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約120nmであった。

#### 【0112】

「マイクロカプセル化顔料“MCP5”の製造」

2-メトキシベンズアミノ-5-N, N'-ジエチルアミノスルホニルクロライド25.8gを常法に従ってジアゾ化し、ジアゾニウム塩を得る。これを、2-ヒドロキシナフタレン-3-カルボイル-5'-クロル-2', 4'-ジメト

キシアニライド 38 g から常法に従って調製した下漬剤と混合カップリングして C. I. ピグメントレッド 5 のスラリーを得る。このスラリー 20 g に、重合性界面活性剤アクアロン KH-10 を 10 g とイオン交換水 100 g を添加して混合し、超音波を 30 分間照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を 80℃ に昇温した後、イオン交換水 10 g に重合開始剤として過硫酸カリウム 0.2 g を溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃ で 3 時間重合した。重合終了後、5 倍量のイソプロピルアルコールを添加して重合生成物を沈殿させ、さらに遠心分離機で重合生成物を沈降させて上澄み液を取り除いた後に、イオン交換水 40 g を加えて 45 kHz の超音波を 30 分間照射して再度分散した。これを 2 mol/l 水酸化カリウム水溶液で pH 9 に調製し、孔径 1  $\mu$ m のメンブレンフィルターでろ過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料 “MCP 5” の分散液を得た。

リーズ & ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラック UPA 150 で数平均粒子径を測定したところ、約 120 nm であった。

### 【0113】

「マイクロカプセル化顔料 “MCP 6” の製造」

3, 3'-ジクロロベンジジン 17.4 g を常法に従ってテトラゾ化してテトラゾニウム塩を得る。一方、アセトアセトメタキシリダイド 29.5 g とアセトアセトアニライドパラスルホン酸 0.4 g をアルカリの存在下で混合溶解し、常法に従って下漬剤を作製する。両液を混合し、カップリングさせ、顔料の懸濁液を生成する。この懸濁液 20 g に、重合性界面活性剤アデカリアソープ SE-10N を 5 g とベンジルメタクリレート を 2 g と n-ブチルメタクリレート を 3.14 g とイオン交換水 50 g を添加して混合し、超音波を 30 分間照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を 80℃ に昇温した後、イオン交換水 10 g に重合開始剤として過硫酸カリウム 0.2 g を溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃ で 3 時間重合した。重合終

了後、孔径  $1\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで濾過し、粗大粒子を除去した後、限外濾過を行なった後、 $2\text{mol/l}$  水酸化カリウム水溶液で  $\text{pH} 9$  に調製し、孔径  $1\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターでろ過して粗大粒子を除去し目的のマイクロカプセル化顔料 “MCP 6” の分散液を得た。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラック UPA 150 で数平均粒子径を測定したところ、約  $120\text{nm}$  であった。

#### 【0114】

マイクロカプセル化顔料 “MCP 1” ～ “MCP 6” のアスペクト比及び  $Z i n g$  指数の測定結果を表 1 に示す。

#### 【0115】

【表 1】

表 1

マイクロカプセル化顔料	MCP 1	MCP 2	MCP 3	MCP 4	MCP 5	MCP 6
アスペクト比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$Z i n g$ 指数	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

#### 【0116】

「マイクロカプセル化顔料 “MCP 7” ～ “MCP 10” の作製」

MCP 7 (マイクロカプセル化シアン顔料)、MCP 8 (マイクロカプセル化シアン顔料)、MCP 9 (マイクロカプセル化マゼンタ顔料)、MCP 10 (マイクロカプセル化イエロー顔料) を、特開平 10-140065 号公報に記載の方法に準じて製造した。

#### 【0117】

「“MCP 7” の作製」

フラスコにメチルエチルケトン  $250\text{g}$  を仕込み、窒素シール下に、攪拌しながら、 $75^\circ\text{C}$  まで昇温させ、 $n$ -ブチルメタクリレート  $85\text{g}$ 、 $n$ -ブチルアクリレート  $90\text{g}$ 、2-ヒドロキシエチルメタクリレート  $40\text{g}$ 、メタクリル酸  $25\text{g}$  及び重合開始剤パーブチル  $\text{O}$  (日本油脂 (株) 製の  $t e r t$ -ブチルパーオキシオクトエート)  $20\text{g}$  から成る混合液を 2 時間かけて滴下し、更に 15 時間

反応させて、ビニル系ポリマーの溶液を得た。

上記のポリマー溶液 8 g をステンレス製ビーカーに、ジメチルエタノールアミン 0.4 g とシアン顔料 (C. I. ピグメント・ブルー 15 : 3) 8 g とともに加え、さらにイオン交換水を加えて総量が 40 g となるようにし、平均粒子径が 0.5 mm のジルコニアビーズ 250 g を加えて、サンドミルを用いて、4 時間混練を行った。混練終了後に、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有するポリマーと顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。これを、常温で、分散機で攪拌しながら、1 規定塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで添加した。この時の pH は 3 ~ 5 であった。ポリマーの固着した顔料を含有する水性媒体を吸引濾過し、水洗して、含水ケーキを得た。この含水ケーキを分散機で攪拌しながら、分散体の pH が 8.5 ~ 9.5 となるまで 10 % NaOH 水溶液を加え、1 時間攪拌を続けた後に、イオン交換水を加えて、固形分濃度が 20 % となるように調整して、カーボンブラックのマイクロカプセル化顔料 MCP 7 を得た。アスペクト比は 1.4、Zingg 指数は、1.4 であった。

リーズ & ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラック UPA 150 で数平均粒子径を測定したところ、約 180 nm であった。

#### 【0118】

##### 「MCP 8」の作製

フラスコにメチルエチルケトン 250 g を仕込み、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させ、n-ブチルメタクリレート 155 g、n-ブチルアクリレート 20 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 35 g、メタクリル酸 40 g 及び重合開始剤パーブチルO 5 g から成る混合液を 2 時間かけて滴下し、更に 15 時間反応させて、ビニル系ポリマーの溶液を得た。

上記のポリマー溶液 10 g と、シアン顔料 (C. I. ピグメント・ブルー 15 : 3) 7 g、メチルエチルケトン 40 g、平均粒子径が 0.5 mm のセラミック・ビーズ 150 g を、ステンレス製容器に入れ、ビーズミル分散機を用いて分散させた後、セラミック・ビーズを濾別して、マイクロカプセル化顔料用ペースト



を調製した。

次に、上記のマイクロカプセル化顔料用ペースト 20 g とジエタノールアミン 0.2 g を混合して有機溶媒相とし、この有機溶媒相を超音波を照射しながら攪拌しているところへ、イオン交換水 25 g を 20 分間かけて滴下し転相乳化させて、マイクロカプセル化顔料含有水性分散液を得た。

更に、このマイクロカプセル化顔料含有水性分散液を、85℃で蒸留することによって溶剤を留去させた。このようにして、C. I. ピグメント・ブルー 15 : 3 のマイクロカプセル化顔料 MCP 8 を得た。アスペクト比は 1.4、Zig 指数は、1.4 であった。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラック UPA 150 で数平均粒子径を測定したところ、約 180 nm であった。

#### 【0119】

##### 「“MCP 9” の作製」

フラスコにメチルエチルケトン 250 g を仕込み、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させ、n-ブチルメタクリレート 170 g、n-ブチルアクリレート 58 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 35 g、アクリル酸 35 g 及び重合開始剤パーブチル O 20 g から成る混合液を 2 時間かけて滴下し、更に 15 時間反応させて、ビニル系ポリマーの溶液を得た。

上記のポリマー溶液 15 g をステンレス製ビーカーに、ジメチルエタノールアミン 0.8 g とマゼンタ顔料 (C. I. ピグメントレッド 122) 15 g とともに加え、さらにイオン交換水を加えて総量が 75 g となるようにし、平均粒子径が 0.5 nm のジルコニアビーズ 250 g を加えて、サンドミルを用いて、4 時間混練を行った。混練終了後に、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有するポリマーと顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。これを、常温で分散機で攪拌しながら、1 規定塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで添加した。この時の pH は 3 ~ 5 であった。ポリマーの固着した顔料を含有する水性媒体を吸引濾過し、水洗して、含水ケーキを得た。この含水ケーキを分散機で攪拌しながら、分散体の pH が 8.5 ~ 9.5 となるまで 1

0% NaOH水溶液を加え、1時間攪拌を続けた後に、イオン交換水を加えて、固形分濃度が20%となるように調整して、C. I. ピグメント・レッド122のマイクロカプセル化顔料MCP9を得た。アスペクト比は1.4、Zingg指数は、1.4であった。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約250nmであった。

### 【0120】

#### 「MCP10」の作製

フラスコにメチルエチルケトン250gを仕込み、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させ、n-ブチルメタクリレート170g、n-ブチルアクリレート5g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート35g、アクリル酸35g及び重合開始剤パーブチルO 20gから成る混合液を2時間かけて滴下し、更に15時間反応させて、ビニル系ポリマーの溶液を得た。

上記のポリマー溶液15gをステンレス製ビーカーに、ジメチルエタノールアミン0.8gとイエロー顔料(C. I. ピグメント・イエロー・110)15gとともに加え、さらにイオン交換水を加えて総量が75gとなるようにし、平均粒子径が0.5mmのジルコニアビーズ250gを加えて、サンドミルを用いて、4時間混練を行った。混練終了後に、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有するポリマーと顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。これを、常温で、分散機で攪拌しながら、1規定塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで添加した。この時のpHは3~5であった。ポリマーの固着した顔料を含有する水性媒体を吸引濾過し、水洗して、含水ケーキを得た。この含水ケーキを分散機で攪拌しながら、分散体のpHが8.5~9.5となるまで10% NaOH水溶液を加え、1時間攪拌を続けた後に、イオン交換水を加えて、固形分濃度が20%となるように調整して、C. I. ピグメント・イエロー・110のマイクロカプセル化顔料MCP10を得た。アスペクト比は1.4、Zingg指数は、1.4であった。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロ

トラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約180nmであった。

### 【0121】

#### 「“MCP11”の作製」

市販のマゼンタ顔料（C. I. ピグメント・レッド・122）（HOSTAPERM PINK EB TRANS（Clariant製））40gと重合界面活性剤アクアロンKH-10を8gとベンジルメタクリレートと5gとドデシルメタクリレートと8gとイオン交換水200gを添加混合した後、45kHzの超音波を1時間照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水10gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.2gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃で3時間重合した。重合終了後、リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約7μmであった。

### 【0122】

以上のように、実施例のマイクロカプセル化顔料“MCP1”～“MCP6”は、粒径が150nm以下、アスペクト比が1.0かつZingg指数が1.0であり、真球状であったのに対し、比較例のマイクロカプセル化顔料“MCP7”～“MCP11”は、粒径が160nm以上であり、“MCP7”～“MCP10”は、アスペクト比が1.3より大きく、Zingg指数は、1.3より大きくなり、真球状ではなかった。なお、アスペクト比及びZingg指数は、水性分散液をイオン交換水で100倍に希釈し、乾燥させて、透過型電子顕微鏡（TEM）および走査型電子顕微鏡（SEM）で粒子を観察し、粒子の短径、長径、厚みを測定することによって求めた。

### 【0123】

次に、表面処理有機顔料（従来例1に相当）“P1”～“P5”を製造した。

ここで、以下に示す“顔料粒子の表面における親水性基の導入量”は、以下の方法によって求めた。

#### 「親水性基（アニオン性基）の導入量の定量」

(スルホン化剤によって親水性基を導入した場合)

スルホン化剤によって表面が処理された顔料粒子を酸素フラスコ燃焼法で処理し、0.3%過酸化水素水溶液に吸収させた後、イオンクロマトグラフ法(ダイオネクス社; 2000i)で硫酸イオン(2価)を定量し、この値をスルホン酸基に換算し、顔料1g当たりの当量として示した。

(カルボキシル化剤によって親水性基を導入した場合)

手法としては、ツアイゼル法を用いる。ジアゾメタンを適当な溶剤に溶かし込み、これを滴下することによって顔料粒子表面の活性水素を全てメチル基に交換する。こうして処理した顔料に、比重1.7のヨウ化水素酸を加え加熱して、メチル基をヨウ化メチルとして気化させる。このヨウ化メチルの気体を硝酸銀溶液でトラップしてヨウ化メチル銀として沈殿させる。このヨウ化銀の重量より元のメチル基の量、即ち活性水素の量を測定し、顔料1g当たりのモル量( $\text{mmol/g}$ )として示した。

#### 【0124】

「親水性基(アニオン性基)を表面に有するブラック顔料粒子“P1”の作製」

カーボンブラック(三菱化学社製「MA-7」)15部をスルホラン(スルホン化剤)200部中に混合し、アイガーマーターミルM250型(アイガー・ジャパン社製)で、ビーズ充填率70%及び回転数5000rpmの条件下で1時間分散し、分散した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30mmHg以下に減圧しながら、120℃に加熱して、系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、150℃に温度制御した。次いで、三酸化硫黄25部を加えて6時間反応させ、反応終了後、過剰なスルホランで数回洗浄した後、水中に注ぎ濾過することで、ブラック顔料粒子“P1”を得た。

得られたブラック顔料粒子“P1”の親水性基(アニオン性基)の導入量は、顔料1g当たり $120 \times 10^{-6}$ 当量( $12 \text{ mmol/g}$ )であった。

#### 【0125】

「親水性基(アニオン性基)を表面に有するブラック顔料粒子“P2”の作製」

市販の酸性カーボンブラック「MA-100(三菱化学社)」300gを水1000mlに良く混合した後、これに次亜塩素酸ソーダ(有効塩素濃度12%) (

カルボキシル化剤) 4 5 0 g を滴下して、8 0 ℃で1 5 時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙 N o . 2 で濾過しながら、繰り返しイオン交換水で水洗した。水洗完了時の目安としては、濾紙を通過したイオン交換水に硝酸銀 0 . 1 規定水溶液を加えた場合に白濁がなくなるまで行った。この顔料スラリーを水 2 5 0 0 m l に再分散し、電導度 0 . 2 マイクロシーメンス以下になるまで逆浸透膜で脱塩を行い、さらに顔料濃度 1 5 重量%程度になるよう濃縮した。

得られた表面処理顔料分散液を酸処理 (塩酸水で酸性化)、濃縮、乾燥及び微粉碎して、粉末とした。この表面処理カーボンブラックの粉末について、前記方法で表面活性水素含有量を測定した。結果は、2 . 8 m m o l / g であった。

#### 【0 1 2 6】

「親水性基 (アニオン性基) を表面に有するシアン顔料粒子 “P 3” の作製」

フタロシアニン顔料 (C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3) 2 0 部をキノリン 5 0 0 部と混合し、アイガーモーターミル M 2 5 0 型 (アイガー・ジャパン社製) でビーズ充填率 7 0 % 及び回転数 5 0 0 0 r p m の条件下で 2 時間分散し、分散した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、3 0 m m H g 以下に減圧しながら 1 2 0 ℃に加熱し、系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、1 6 0 ℃に温度制御した。次いで、スルホン化ピリジン錯体 (スルホン化剤) 2 0 部を加えて 8 時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄した後に水中に注ぎ、濾過することで、親水性基 (アニオン性基) を表面に有するシアン顔料粒子 “P 3” を得た。

得られたシアン顔料粒子 “P 3” の親水性基 (アニオン性基) の導入量は、顔料 1 g 当たり  $4 0 \times 1 0^{-6}$  当量 (4 m m o l / g) であった。

#### 【0 1 2 7】

「親水性基 (アニオン性基) を表面に有するイエロー顔料粒子 “P 4” の作製」

前記「親水性基を表面に有するシアン顔料粒子 “P 3” の作製」において、「フタロシアニン顔料 (C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3) 2 0 部」を「イソインドリノン顔料 (C . I . ピグメントイエロー 1 1 0) 2 0 部」に代えた以外は、同様な処理方法により、親水性基 (アニオン性基) を表面に有するイエロー顔料粒子 “P 4” を得た。

得られたイエロー顔料粒子“P4”の親水性基（アニオン性基）の導入量は、顔料1g当たり $45 \times 10^{-6}$ 当量（4.5mmol/g）であった。

#### 【0128】

「親水性基（アニオン性基）を表面に有するマゼンタ顔料粒子“P5”の作製」

前記「親水性基を表面に有するシアン顔料粒子“P3”の作製」において、「フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントブルー15：3）20部」を「イソインドリノン顔料（C. I. ピグメントレッド122）20部」に代えた以外は、同様な処理方法により、親水性基（アニオン性基）を表面に有するマゼンタ顔料粒子“P5”を得た。

得られたイエロー顔料粒子“P5”の親水性基（アニオン性基）の導入量は、顔料1g当たり $60 \times 10^{-6}$ 当量（6mmol/g）であった。

#### 【0129】

「インクジェット記録用インクの製造」

<実施例1-8>

表2に示す組成に基づいて、実施例1～8のインクジェット記録用インクを調製した。

#### 【0130】

【表2】

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
MCP1	8	8	8					
MCP2				8				
MCP3					8			
MCP4						8		
MCP5							8	
MCP6								8
マイクロカプセル化顔料								
湿潤剤	15	13	12	13	13	13	13	13
浸透剤		5	3			5	5	
				2	5			2
			2	2	3	3		2
		5		7	5	5	5	7
固体湿潤剤			5					
	1					0.5		
極性溶媒								
界面活性剤			1			1		
pH調整剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
防腐剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

添加量は何れも重量%で示す。  
マイクロカプセル化顔料は、固形分濃度で示す。

【 0 1 3 1 】

< 比較例 1 ～ 2 6 >

表 3 ～ 6 に示す組成に基づいて、比較例 1 ～ 2 6 のインクジェット記録用インクを調製した。

【 0 1 3 2 】



【表 3】

表 3 比較例のインクジェット記録用インクのインク組成  
添加量は何れも重量%で示す。

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
マイクロカプセル 化顔料	4	2	2		8	4	8	
潤滑剤	15	15	12	2	15	10	10	6
浸透剤	6	6	6	6	7.5	5	5	15
界面活性剤	1	0.5	1	0.5	1	7.5	1	6
pH調整剤	2	3	3	3	3	3	3	0.1
防腐剤	0.05	0.05	1	1	0.05	1	0.05	1
水								

【0133】

【表 4】

表 4 比較例のインクジェット記録用インクのインク組成  
添加量は何れも重量%で示す。

	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
顔料	8	4	6	10	8
P1					
P2					
P3					
P4					
P5					
潤滑剤	15	10	10	12	15
ジエチレングリコール		2	2		
浸透剤	6	3		7.5	
ジエチレングリコールモノブチルエーテル		3	6		7.5
1,2-ヘキサジオール					
界面活性剤	1	1	1	1	1
サーフイノール465			0.5	0.5	
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル					
pH調整剤	0.5	0.5			
水酸化カリウム			1	1	1
プロパノールアミン					
防腐剤	0.05	0.05	1	1	0.05
4,4-ジメチルオキサゾリジン					
水	残量	残量	残量	残量	残量
イオン交換水					

【0134】

【表 5】

表5 比較例のインクジェット記録用インクのインク組成  
添加量は何れも重量%で示す。

	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18
顔料	カーボンブラック	8			
	C.I. ピグメントレッド 122		6		
	C.I. ピグメントブルー 15:3			6	
	C.I. ピグメントイエロー 185				6
スチレン-アクリル酸共重合体のアンモニウム塩 (分子量7000、ポリマー成分38%)	1	1	1	1	1
グリセリン	15	10	10	15	10
ジエチレングリコール	10	8	8	10	8
1,2-ヘキサジオール					5
2-ピロリドン		2	2		2
オルフィンE1010		1	1		
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
プロキセルXL-2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量

【 0 1 3 5 】

【表 6】

表6 比較例のインクジェット記録用インクのインク組成  
添加量は何れも重量%で示す。

	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23	比較例 24	比較例 25	比較例 26
MCP 7 (ブラック)	4				8			
MCP 8 (シアン)		3				8		
MCP 9 (マゼンタ)			3				8	
MCP10 (イエロー)				3				8
グリセリン	15	15	15	15	15	10	10	15
ジエチレングリコール						5	5	
トリメチロールプロパン						6	6	6
ジエチレングリコールモノブチルエーテル					8			
1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン			2	2				
2-ピロリドン	2	2						
サーフィノール465	1	1	1	1	1	1	1	1
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
プロキセルXL-2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

【0136】

実施例 1～8, 比較例 1～26 のインクジェット記録用インク、並びに、これらのインクを用いて印刷した記録物の評価を、下記に示す方法により行った。

【0137】

## 評価 1-1: 分散性 1

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクを 20℃でレオメータ Paar Physica社製のPHYSICA MCR300でコーン半径37.50mm、コーン角1度、測定ギャップ0.05mmのコーンプレート (Paar Physica社製CP75-1) を用いて、角速度を0.5rad/sec～5 rad/secまで印加したときの各角速度における貯蔵剛性率 ( $G'$ ) を測定した。そして、0.6rad/secの時の貯蔵弾性率を $G'_{\omega=0.6}$ 、0.8rad/secの時の貯蔵弾性率を $G'_{\omega=0.8}$ とした。以下の基準でインクの分散性を評価した。

## 【0138】

A:  $(\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}) / (\log 0.8 - \log 0.6)$  の値が1.8～2.0である。

B:  $(\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}) / (\log 0.8 - \log 0.6)$  の値が1.6～1.8である。

C:  $(\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}) / (\log 0.8 - \log 0.6)$  の値が1.2～1.6である。

D:  $(\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}) / (\log 0.8 - \log 0.6)$  の値が1.2より小さい。

## 【0139】

## 評価 1-2: 分散性 2

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクを 20℃でローリングボール式粘度計AMV nで内径0.9mmのキャピラリーと直径0.794mm、密度7.850 g/cm<sup>3</sup>の鋼球を用いて、傾斜角度が70°、60°、50°、40°、30°のときの粘度を測定し、横軸を $\sin \theta$ とし、縦軸を粘度としてプロットして得た $\sin \theta$ -粘度曲線における勾配を求めた。以下の基準でインクの分散性を評価した。

## 【0140】

A:  $\sin \theta$ -粘度曲線における勾配が0～-0.05であり、ニュートン性を示し、特に良好な分散性を示す。

B:  $\sin \theta$ -粘度曲線における勾配が-0.05～-0.1であり、ニュートン性に近く、Aに次いで良好な分散性を示す。

C :  $\sin \theta$  - 粘度曲線における勾配が  $-0.1 \sim -0.15$  であり、非ニュートン性を示すが、分散性はやや良い。

D :  $\sin \theta$  - 粘度曲線における勾配が  $-0.15$  より小さく、非ニュートン性を示し、沈降が起こり易く、分散性が良くない。

#### 【0 1 4 1】

##### 評価 2 : 分散安定性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをガラス製のサンプル瓶に入れ密栓後、それぞれ  $60^{\circ}\text{C}$  で 2 週間放置して、放置前後でのインクの粘度について調べた。測定は、レオメータ Paar Physica 社製の PHYSICA MCR300 でコーン半径  $37.50\text{mm}$ 、コーン角 1 #、測定ギャップ  $0.05\text{mm}$  のコーンプレート (Paar Physica 社製 CP75-1) を用いて、 $20^{\circ}\text{C}$  で、剪断速度が  $150/\text{s}$  における粘度を測定した。得られた結果を以下の基準で評価した。

A : 変化量が  $\pm 0.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  未満のもの。

B : 変化量が  $\pm 0.1$  以上  $0.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  未満のもの。

C : 変化量が  $\pm 0.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上のもの。

#### 【0 1 4 2】

##### 評価 3 : 沈降性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクについて、インク中の着色剤の沈降性をサンプルの高さ方向の後方散乱光と透過光の強度分布から沈降性を評価することのできる FORMUL ACTION 社製の TURBISCAN 2000 を用いて、 $20^{\circ}\text{C}$  で測定した。FORMUL ACTION 社製 TURBISCAN 2000 の測定原理を以下に示す。この装置は、該装置の所定の位置にインクを入れたガラス管をセットして測定を開始すると、このガラス管の周り (径方向) を取り巻くように設置されたステージがガラス管に沿って上下方向に移動する仕組みとなっており、該ステージ上に設置された光源と散乱光および透過光の検出器が、ステージの上下動に合わせて、このガラス管の縦方向に対し散乱光・透過光の強度分布を  $40 \mu\text{m}$  のピッチで測定するもので、この動作を任意の時間間隔で繰り返すことによって粒子の移動や粒子径の変化があった場合に光の強度として経時的に観測することができる測定装置である。

評価は以下の基準で行った。

A：2週間経過後にも沈降現象が見られなかった。

B：2週間経過後に沈降現象が見られた。

#### 【0 1 4 3】

評価4：印刷濃度

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、普通紙のXerox P紙（ゼロックス社製）に、ベタ印刷を行い、このベタ印刷部分の濃度を分光光度計（グレッグマクベス社製、G R E T A G S P M - 5 0）で測定し、得られた結果を下記に示す基準により評価した。

A： カラーインクのOD値：1.2以上

B： カラーインクのOD値：1.15以上1.2未満

C： カラーインクのOD値：1.15未満

#### 【0 1 4 4】

評価5：印字品質

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、以下の普通紙各紙（再生紙を一部含む。）にアルファベットの大字と小文字の各24文字を印刷し、目視での観察を行い、以下の基準で評価した。

AA：全紙に滲みの発生が無い。

A：2～3紙に僅かに滲みの発生が観察されるのみである。

B：全紙で僅かに滲みの発生が観察される。

C：全紙で滲みの発生が多い。

評価に用いた印刷用紙は、Conqueror紙、Favorit紙、Modo紙、Rapid Copy紙、EPSON EPP紙、Xerox P紙、Xerox 4024紙、Xerox 10紙、Neenha Bond紙、Ricopy 6200紙、やまゆり（再生紙）、Xerox R（再生紙）の12紙である。

#### 【0 1 4 5】

評価6：発色性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタ PM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、MC写真用紙半光沢（セイコーエプソン株式会社製）と Xerox P 紙（ゼロックス社製）のそれぞれにベタ印刷を行ない、ベタ印刷部分の C\* 値を測定し、MC写真用紙半光沢（セイコーエプソン株式会社製）上の C\* 値に対する Xerox P 紙（ゼロックス社製）上の C\* 値の比を求め、普通紙上の発色性を以下の基準で評価した。

A：0.9 以上

B：0.8 以上 0.9 未満

C：0.8 未満

#### 【0146】

##### 評価 7：耐擦性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタ PM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、セイコーエプソン製 スーパーファイン専用光沢フィルムに 10mm×10mm の領域に 100% duty でベタ印刷し、25℃の温度で 1 時間放置した後に、上記の印刷領域をゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN 2（商標）を用いて、500g 荷重で速度 10mm/秒で擦り、汚れの発生の有無を観察した。その結果を以下の基準で評価した。

A：2 回擦っても全く汚れが生じない。

B：1 回の擦りでは汚れが生じないが、2 回目の擦りで汚れが発生する。

C：1 回の擦りで汚れが発生する。

#### 【0147】

##### 評価 8：耐水性

評価 4 の印字濃度試験で得られた印刷物の印字部分に 1ml のイオン交換水を滴下し、20 分後の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A：全紙に変化が無い。

B：印字部分から僅かに色材が流れ出しているが、文字の認識は可能である。

C：印字部分から色材が流れ出して印字した文字の輪郭が不鮮明のため文字の認



識が困難である。

### 【0 1 4 8】

#### 評価 9：吐出安定性

実施例及び比較例の各インクについて、これをインクジェットプリンタ PM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、セイコーエプソン（株）製スーパーファイン専用紙に、1mmの罫線を印刷して、ドット抜けやインク着弾位置ずれ等の印字の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A：印字枚数が10000枚以上印字してもドット抜けやインク着弾位置ずれがない。

B：印字枚数が1000枚以上10000枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

C：印字枚数が100枚以上1000枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

D：印字枚数が100枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

### 【0 1 4 9】

#### 評価 10：目詰まり信頼性

前記評価 5 での行った印刷の後、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な印字試験を行った。その時の“インクの吐出状況”を目視で観察した。そして、以下に示す基準で評価した。

A：印字信号をプリンタに送信すると同時に、クリーニング動作なしで正常な印字を開始する。

B：クリーニング動作 3 回以内で、正常な印字を行う。

C：クリーニング動作 6 回以内で、正常な印字を行う。

D：クリーニング動作を 7 回以上繰り返しても、正常な印字が行えない。

### 【0 1 5 0】

#### 評価 11：白点

実施例及び比較例のインクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタ PM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、評価 5 で使用した普通紙各紙にベタ印刷を行い、このベタ印刷部分を目視で観察し、

以下に示す基準により評価した。

A：ベタ印刷部分にインクが乗らないで紙の生地の色が出ている微小部分（本明細書では白点と称する。）が全く見られない。

B：ベタ印刷部分にインクが乗らないで紙の生地の色が出ている微小部分がわずかに見られる。

C：ベタ印刷部分にインクが乗らないで紙の生地の色が出ている微小部分が見られる。

D：ベタ印刷部分にインクが乗らないで紙の生地の色が出ている微小部分が多数見られる。

【 0 1 5 1 】

【表 7】

表7	評価1-1 分散性1	評価1-2 分散性2	評価2 分散 安定性	評価3 沈降性	評価4 印刷 濃度	評価5 印字 品質	評価6 発色性	評価7 耐擦性	評価8 耐水性	評価9 吐出 安定性	評価10 目詰まり 信頼性	評価11 白点
実施例1	A	A	A	A	AA	A	A	B	B	A	A	A
実施例2	A	A	A	A	AA	A	A	B	B	A	A	A
実施例3	A	A	A	A	AA	A	A	B	B	A	A	A
実施例4	A	A	A	A	AA	A	A	A	A	A	A	A
実施例5	A	A	A	A	AA	A	A	A	A	A	A	A
実施例6	A	A	A	A	AA	A	A	A	A	A	A	A
実施例7	A	A	A	A	AA	A	A	B	B	A	A	A
実施例8	A	A	A	A	AA	A	A	A	A	A	A	A

【0152】

【表 8】

表8	評価1-1 分散性1	評価1-2 分散性2	評価2 分散 安定性	評価3 沈降性	評価4 印刷 濃度	評価5 印字 品質	評価6 発色性	評価7 耐擦性	評価8 耐水性	評価9 吐出 安定性	評価10 目詰まり 信頼性	評価11 白点
比較例1	B	B	B	A	C	C	-	B	A	B	C	C
比較例2	A	A	A	A	C	C	B	B	A	A	B	C
比較例3	A	A	A	A	C	C	B	B	A	A	B	C
比較例4	A	A	A	A	C	C	B	B	A	A	B	C
比較例5	C	C	C	B	B	C	-	A	A	C	C	C
比較例6	B	B	B	A	B	C	B	A	A	B	C	C
比較例7	C	C	C	B	B	C	B	A	A	C	C	C
比較例8	B	B	B	A	B	C	B	A	A	B	C	C
比較例9	A	A	A	A	A	A	-	C	A	A	A	A
比較例10	A	A	A	A	A	A	-	C	A	A	A	A
比較例11	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A
比較例12	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A
比較例13	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A

【0153】

【表 9】

表9	評価1-1 分散性1	評価1-2 分散性2	評価2 分散安定性	評価3 沈降性	評価4 印刷濃度	評価5 印字品質	評価6 発色性	評価7 耐擦性	評価8 耐水性	評価9 吐出安定性	評価10 目詰まり信頼性	評価11 白点
比較例14	D	D	C	B	B	B	-	C	A	D	C	C
比較例15	C	C	C	B	C	C	-	C	A	C	C	D
比較例16	C	C	C	B	C	C	C	C	A	C	C	D
比較例17	D	D	C	B	B	B	B	C	A	D	C	C
比較例18	C	C	C	B	C	C	C	C	A	C	C	D
比較例19	B	B	B	A	C	C	-	B	A	B	C	C
比較例20	B	B	B	A	C	C	B	B	A	B	C	C
比較例21	B	B	B	A	C	C	B	B	A	B	C	C
比較例22	B	B	B	A	C	C	B	B	A	B	C	C
比較例23	C	C	C	B	B	C	-	A	A	C	C	C
比較例24	C	C	C	B	B	C	B	A	A	C	B	B
比較例25	C	C	C	B	B	C	B	A	A	C	B	B
比較例26	C	C	C	B	B	C	B	A	A	C	B	B

【0154】

表7～表9に示すように、実施例のインクジェット記録用インクは、全ての評価項目において優れたものとなった。

また、固体湿潤剤を含有する実施例1～8，比較例24～26のインクジェッ

ト記録用インクは、特に、目詰まり信頼性において良好な結果を示した。

比較例 1 4 ~ 1 8 の顔料を分散剤で分散したインクジェット記録用顔料インクは、分散性、分散安定性、印刷濃度、印字品質、発色性、耐擦性、吐出安定性が不十分である。従来型のマイクロカプセル化顔料を着色剤として使用した場合で、マイクロカプセル化顔料の濃度を実施例のインクよりも低く設定した比較例 1 ~ 4, 1 9 ~ 2 2 のインクジェット記録用インクは、分散安定性および吐出安定性には優れたものの、得られた記録物に対する評価である印字濃度、印字品質、耐擦性、発色性については、十分な結果が得られなかった。

一方、前記従来型のマイクロカプセル化顔料を着色剤として含有するとともに、マイクロカプセル化顔料の濃度が実施例のインクと同等に設定された比較例 5 ~ 8, 2 3 ~ 2 6 のインクジェット記録用インクは、分散性、分散安定性、吐出安定性が特に劣ったものとなった。また、表面処理顔料を着色剤として含有する比較例 9 ~ 1 3 のインクジェット記録用インクは、分散安定性および吐出安定性には優れたものの、耐擦性が劣ったものとなった。

#### 【 0 1 5 5 】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係るマイクロカプセル化顔料及びその製造方法によれば、

- (1) 分散安定性に優れる、
  - (2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、
  - (3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、
  - (4) 画像の印字濃度が高い記録物を得ることができる、
  - (5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、
  - (6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、
- の前記 (1) ~ (6) の全てを満足するインクジェット記録用インクを作製可能なマイクロカプセル化顔料及びその製造方法、並びに、水性分散液を提供できる。

#### 【 0 1 5 6 】

また、本発明に係るインクジェット記録用インクによれば、

- (1) 分散安定性に優れる、
  - (2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、
  - (3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、
  - (4) 画像の印字濃度が高い記録物を得ることができる、
  - (5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、
  - (6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、
- の前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

アニオン性基を表面に有する顔料粒子が、水性溶媒に分散するとともに、カチオン性重合性界面活性剤とアニオン性重合性界面活性剤とに対して、共存している状態を示す模式図である。

##### 【図2】

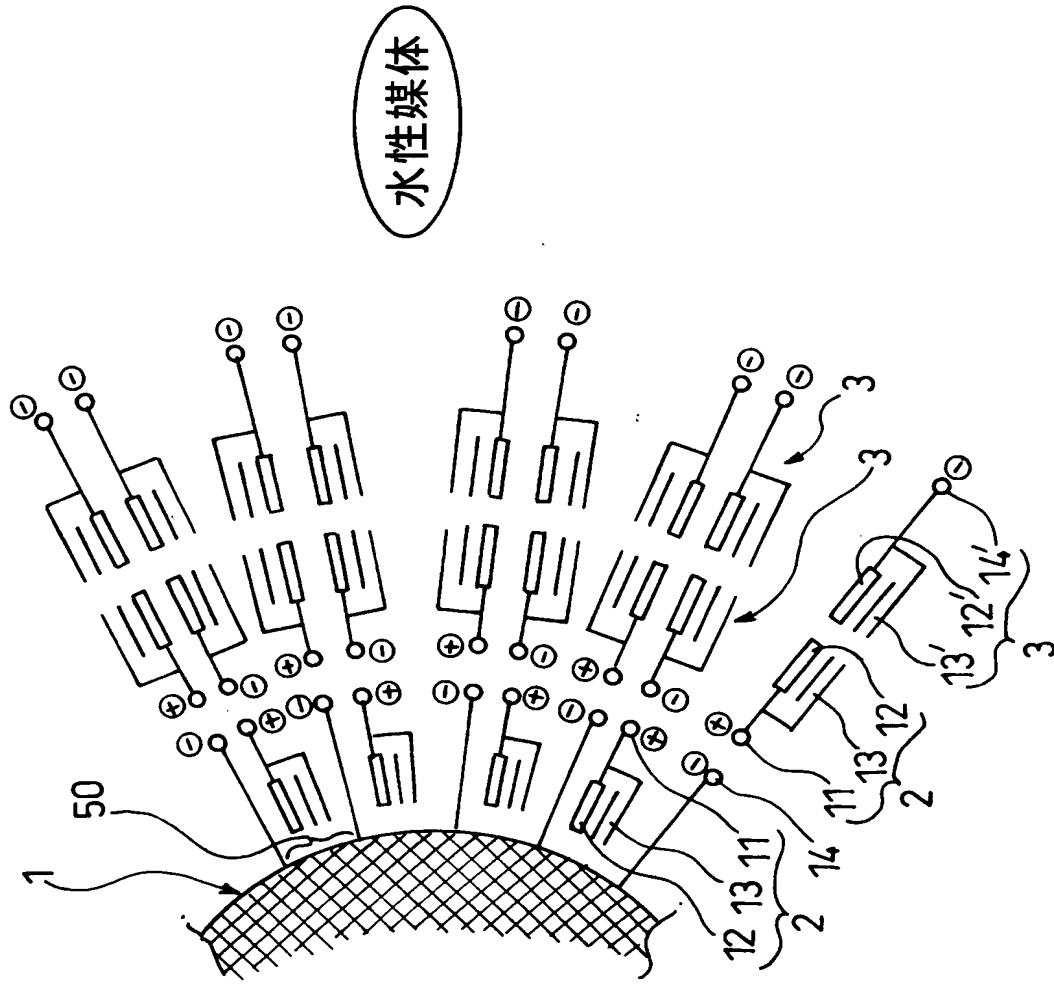
図1に示す分散状態においてカチオン性重合性界面活性剤とアニオン性重合性界面活性剤とが重合された状態を示す模式図である。

#### 【符号の説明】

- 1 顔料粒子
- 2 カチオン性重合性界面活性剤
- 3 アニオン性重合性界面活性剤
- 10 親水性基
- 11 カチオン性基
- 12, 12' 疎水性基
- 13, 13' 重合性基
- 14, 14' アニオン性基
- 60 ポリマー層 (ポリマー)
- 100 マイクロカプセル化顔料

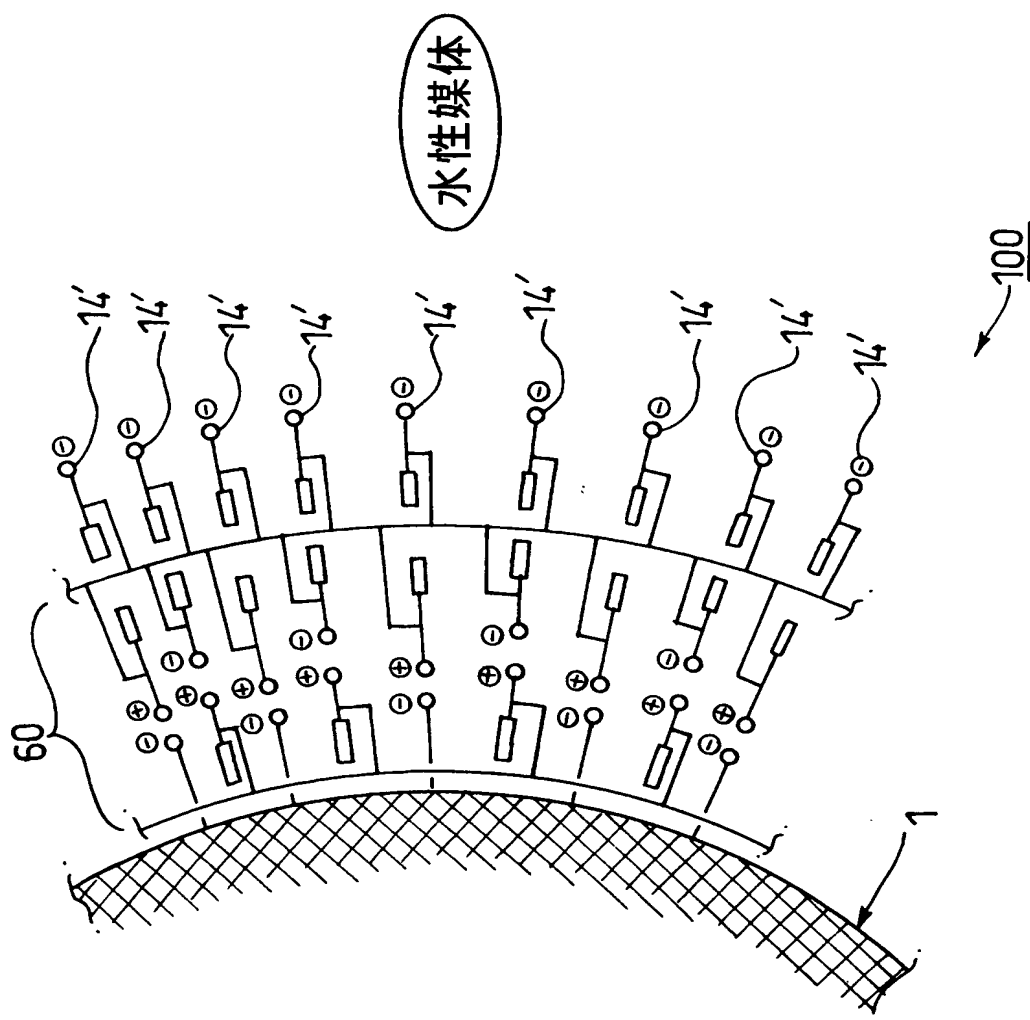
【書類名】 図面

【図 1】





【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分散安定性および吐出安定性に優れるとともに、画像の堅牢性、耐擦性および発色性に優れ、印字濃度が高く、画像が滲みにくい記録物を得ることができるインクジェット記録用インク（I J I）を作製可能なマイクロカプセル化顔料の製造方法、マイクロカプセル化顔料（M C P）、及び、水性分散液を提供する。また、前記 I J I を提供する。

【解決手段】 ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより、顔料粒子をポリマーで被覆させる M C P の製造方法。この M C P の製造方法を使用して得られる M C P。前記 M C P と水とを少なくとも含有する I J I。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 4 4 6 4 2
受付番号	5 0 3 0 0 2 8 3 7 1 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 3 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 2月21日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 4 4 6 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 3 6 9 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
氏 名	セイコーエプソン株式会社